

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

30.08.00 #6

10/031333

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 7月21日

REC'D 14 SEP 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第206054号

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s):

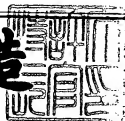
住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3054958

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P150551
 【提出日】 平成11年 7月21日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C08L 23/16
 【発明の名称】 オレフィン系（共）重合体及び熱可塑性樹脂組成物

【請求項の数】 22

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 常法寺 博文

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 穂積 英威

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 西山 忠明

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン系（共）重合体及び熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) J I S K 6251 に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 MPa 以下であり、かつ

(2) 20℃キシレン可溶成分が 20wt% 以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断時伸び EB (%) が、下記関係式 (式 1)、(式 2) を充足することを特徴とする、オレフィン系（共）重合体。

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad \dots (式 1)$$

$$S[2/6] \geq -800 \quad \dots (式 2)$$

(R[3/5]、R[2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び EB (%) (J I S K 6251 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率 Pa を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $Pa = 0.30 \sim 0.50$ 、 $Pa = 0.20 \sim 0.60$ (Pa は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。S[2/6] は、 $Pa = 0.20 \sim 0.60$ の区間領域において、上記の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。尚、上記の重回帰式は、少なくとも、 $Pa = 0.00$ 、 0.20 、 0.30 、 0.40 、 0.50 、 0.60 、 0.70 の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 Pa 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

【請求項 2】 下記式 (式 3) の関係を充足する請求項 1 記載のオレフィン系（共）重合体。

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -50 \quad \dots (式 3)$$

(S[3/5]、S[2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び EB (%) (J I S K 6251 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率 Pa を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰に

より求められる重回帰式の $P_a = 0.30 \sim 0.50$ 、 $P_a = 0.20 \sim 0.60$ (P_a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。)

【請求項 3】 樹脂組成物の引張切断伸び E_B (%) (JIS K 6251 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率 P_a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式が、オレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率 P_a が 0.00、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 の各ブレンド組成点におけるデータを用いて計算されること特徴とする請求項 1 記載のオレフィン系 (共) 重合体

【請求項 4】 下記式 (式 4) の関係を充足する請求項 1 記載のオレフィン系 (共) 重合体。

$$U_a \leq 1.5 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3} \dots (\text{式 4})$$

(ここで、 U_a は、本発明のオレフィン系 (共) 重合体とホモポリプロピレン樹脂とをブレンドして得られる熱可塑性樹脂組成物の JIS K 7203 に準拠し測定された曲げ弾性率 (MPa) を示し、 S_a はブレンドに用いたホモポリプロピレン樹脂の JIS K 7203 に準拠し測定された曲げ弾性率 (MPa) を示し、 T_a は熱可塑性樹脂組成物中のホモポリプロピレン樹脂の添加重量部数 (w_t %) を表す。)

【請求項 5】 示差走査熱量計 (DSC) を用い、JIS K 7122 に準拠して測定した場合に、結晶の融解に基づく 1 J/g 以上のピーク及び結晶化に基づく 1 J/g 以上のピークのいずれをも有しない請求項 1 記載のオレフィン系 (共) 重合体。

【請求項 6】 ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) で測定される分子量分布 (M_w/M_n) が 5 以下である請求項 1 記載のオレフィン系 (共) 重合体。

【請求項 7】 温度 135°C におけるテトラリン溶媒による極限粘度 $[\eta]$ が $0.3 \sim 10.0$ である請求項 1 記載のオレフィン系 (共) 重合体。

【請求項 8】 エチレン、炭素数 3～20 の α -オレフィン、ポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマーを（共）重合して得られる請求項 1 記載のオレフィン系（共）重合体。

【請求項 9】 エチレン および、炭素数 3 から 20 の α -オレフィンを必須とし、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られる請求項 1 記載のオレフィン系共重合体。

【請求項 10】 エチレン及び炭素数 4～20 の α -オレフィンを必須として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られる請求項 1 記載のオレフィン系共重合体。

【請求項 11】 エチレン、プロピレン、および炭素数 4～20 の α -オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られる請求項 1 記載のオレフィン系共重合体。

【請求項 12】 プロピレン、および炭素数 4～20 の α -オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られる請求項 1 記載のオレフィン系共重合体。

【請求項 13】 炭素数 4～20 の α -オレフィンが 1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンである請求項 10～12 のうちの 1 の請求項記載のオレフィン系共重合体。

【請求項 14】 20℃キシレン可溶成分が 20 wt % 以下のポリプロピレン系樹脂が、下記の関係（式 5）を満たすことを特徴とする、請求項 1 記載のオレフィン系（共）重合体。

$$-10 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 10 \quad \cdots \text{(式 5)}$$

（但し、 T_c は JIS K 7121 及び、JIS K 7122 に準拠して示差走査熱量計（DSC）測定により観測したの該ポリプロピレン系樹脂の結晶化温度を、 ΔH は、同じく同測定で得られた該ポリプロピレン系樹脂の結晶化熱 ΔH （

m j / m g) を示す。)

【請求項 15】 (i) 熱可塑性樹脂 1~99 重量%及び (ii) 請求項 1~29 の一の請求項記載のオレフィン系 (共) 重合体 99~1 重量%からなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 16】 (i) が、ポリオレフィン系樹脂 (i-1) である請求項 15 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 17】 (i) が、炭素数 2 以上の脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂 (i-2) である請求項 15 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 18】 (i) が、炭素数 3 以上の脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂 (i-3) である請求項 15 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 19】 (i) が、ポリプロピレン系樹脂 (i-4) である請求項 15 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 20】 (i) が、環状オレフィン系樹脂 (i-5) である請求項 15 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 21】 下記 (A)、(B) を必須の構成成分とする熱可塑性樹脂組成物

(A) 請求項 15 記載の熱可塑性樹脂組成物

(B) (A) 以外の重合体

【請求項 22】 請求項 15 記載の熱可塑性樹脂組成物を必須成分として構成されるベレット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン系 (共) 重合体及び、熱可塑性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは、本発明は、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性、及び表面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できるオレフィン系 (共) 重合体及び、それらの性能を有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

軟質塩化ビニル樹脂は、柔軟性、耐熱性、耐傷つき性、透明性等の性能に優れた材料であり、広範の用途に用いられている。しかしながら、近年の環境問題に対する材料要求の中で、従来、軟質塩化ビニルが用いられてきた用途において、非軟質塩化ビニル材料への代替要求が高まっている。かかる背景の中で、完全オレフィン成分のみからなる軟質材料として、エチレン- α -オレフィン共重合体と結晶性ポリプロピレン樹脂からなる樹脂組成物が柔軟性、透明性、機械的強度、耐白化性及び耐寒性に優れた熱可塑性樹脂組成物（特開平7-102126号公報等）として知られている。これらの技術は、塩素やビニル芳香族化合物を含まないオレフィン材料の中では、軟質塩化ビニル樹脂の代替材料として、比較的要求水準に近い材料となりうる。しかしながら、特開平8-301927号公報に紹介されるようにエチレン- α -オレフィン共重合体由来の表面のべたつき問題があり、実用化には到達していない。一方、これらのべたつきを改良する試みとしては、エチレン- α -オレフィン等からなる共重合体を電子線や過酸化物により架橋する方法も提案されているが（特開平8-301927号公報、特開平9-104720号公報）未だ十分なものとは言い難い。

【0003】

かかる状況において、本発明者らは、ポリオレフィン樹脂とブレンドした場合に、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性に優れた組成物を与えるのみでなく、自動車の内装耐候試験のような高温耐熱試験後にみられるべたつき現象を防止できる新規な改質材の探索を鋭意進めてきた結果、ある特定の物性を有する新規なオレフィン系（共）重合体を用いることによりこれらの課題が解決されされることを見出し、本発明に至った。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、塩素を含まない完全にオレフィンのみからなり、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性に優れかつ、加熱促進試験後においても表面性状の悪化を発生しない熱可塑性樹脂組成物を与えるオレフィン（共

）重合体及び、該オレフィン系（共）重合体ゴムを用いた熱可塑性樹脂組成物を提供する点に関するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は

(1) J I S K 6251 に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 MPa 以下であり、かつ

(2) 20℃キシレン可溶成分が 20wt% 以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断伸び EB (%) が、下記関係式 (式 1)、(式 2) を充足することを特徴とする、オレフィン系（共）重合体に及び、該オレフィン系（共）重合体を含む熱可塑性樹脂組成物に係るものである。

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad \cdots \text{(式 1)}$$

$$S[2/6] \geq -800 \quad \cdots \text{(式 2)}$$

(R[3/5]、R[2/6] は、樹脂組成物の引張切断伸び EB (%) (J I S K 6251 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率 Pa を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $Pa = 0.30 \sim 0.50$ 、 $Pa = 0.20 \sim 0.60$ (Pa は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。S[2/6] は、 $Pa = 0.20 \sim 0.60$ の区間領域において、上記の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。尚、上記の重回帰式は、少なくとも、 $Pa = 0.00$ 、 0.20 、 0.30 、 0.40 、 0.50 、 0.60 、 0.70 の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 Pa 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のオレフィン系（共）重合体は、エチレン、炭素数 3～20 の α -オレ

フィン、ポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される2種類以上のモノマー成分を共重合して得られる共重合体、もしくは、これらのモノマーを用いた単独重合により得られる重合体が、共重合体に相当する構造を有する(共)重合体に関するものであり、かかるオレフィン系(共)重合体を構成するモノマーの具体例としては下記(a)～(d)のモノマーが例示される。

【0007】

(a) α -オレフィン

本発明において使用される、炭素数3～20の α -オレフィンとしては、直鎖状及び分岐状の α -オレフィンが含まれ、たとえば、直鎖状の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン等が例示され、分岐状の α -オレフィンとしては、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2, 4-トリメチル-1-ペンテン等が例示され、好ましくは直鎖状のプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等である。

【0008】

(b) ポリエン化合物

本発明において好適に使用されるポリエン化合物としては、二重結合間に単結合を1つ挟んだいわゆる共役ポリエン化合物や、それ以外の非共役ポリエン化合物が含まれる。共役ポリエン化合物としては、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂環族共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族共役ポリエン化合物としては直鎖状脂肪族共役ポリエン化合物及び、分岐状脂肪族共役ポリエン化合物が含まれる。また、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂環族共役ポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を含んでいてもよい。脂肪族共役ポリエン化合物としては、たとえば、1, 3-

ブタジエン、イソブレン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジエチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、2-メチル-1, 3-デカジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-オクタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-デカジエン等が例示される。脂環族共役ポリエン化合物としては、たとえば、2-メチル-1, 3-シクロペンタジエン、2-メチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-シクロペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-フルオロ-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロヘキサジエン等が例示される。

【0009】

非共役ポリエン化合物としては、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族非共役ポリエン化合物としては直鎖状脂肪族非共役ポリエン化合物及び分岐状脂肪族非共役ポリエン化合物が含まれる。また、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を含んでいてもよい。脂肪族非共役ポリエン化合物のとしては、たとえば、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、1, 5, 9-デカトリエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-エチル-1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、3, 3-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 4-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘプタジエン、5-エチル-1, 4-ヘプタジエン、

5-メチル-1, 5-ヘプタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、5-エチル-1, 5-ヘプタジエン、3-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4, 4-ジメチル-1, 6-ヘプタジエン、4-エチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 4-オクタジエン、4-エチル-1, 4-オクタジエン、5-エチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 5-オクタジエン、5-エチル-1, 5-オクタジエン、6-エチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6-プロピル-1, 6-オクタジエン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 4-ノナジエン、4-エチル-1, 4-ノナジエン、5-エチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 5-ノナジエン、5-エチル-1, 5-ノナジエン、6-エチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-ノナジエン、6-エチル-1, 6-ノナジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 7-ノナジエン、8-メチル-1, 7-ノナジエン、7-エチル-1, 7-ノナジエン、5-メチル-1, 4-デカジエン、5-エチル-1, 4-デカジエン、5-メチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 5-デカジエン、5-エチル-1, 5-デカジエン、6-エチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 6-デカジエン、6-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 6-デカジエン、7-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 7-デカジエン、7-エチル-1, 7-デカジエン、8-エチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 8-デカジエン、9-メチル-1, 8-デカジエン、8-エチル-1, 8-デカジエン、6-メチル-1, 6-ウンデカジエン、9-メチル-1, 8-ウンデカジエン、6, 10-ジメチル-1, 5, 9-ウンデカトリエン、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン、4-エチリデン 8-メチル-1, 7-ノナジエン、13-エチル-9-メチル-1, 9, 12-ペンタデカトリエン、5, 9, 13-トリメチル-1, 4, 8, 12-テトラデカジエン、8, 14, 16-トリメチル-1, 7, 14-ヘ

キサデカトリエン、4-エチリデン-12-メチル-1, 11-ペンタデカジエン等が例示される。脂環族非共役ポリエン化合物としては、たとえば、ビニルシクロヘキセン、5-ビニル2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、2-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、2-エチル-2, 5-ノルボルナジエン、2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロペンタン、1, 5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1, 4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1, 5-ジアリルシクロオクタン、1-アリル-4-イソプロベニルシクロヘキサン、1-イソプロベニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロベニル-3-ビニルシクロペンタン、メチルテトラヒドロインデン等が例示される。芳香族非共役ポリエン化合物としては、たとえば、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロベニルベンゼン等があげられる。

【0010】

(c) 環状オレフィン化合物

本発明におけるオレフィン重合体を構成するに使用される、環状オレフィンとしては、たとえば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ

-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3, 5-ジメチルシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロヘキセン、3-クロロシクロヘキセン、シクロヘプテン等が例示される。

【0011】

(d) ビニル芳香族化合物

本発明におけるオレフィン重合体を構成するに使用されうるビニル芳香族化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等が例示される。

【0012】

更に本発明においては、本発明の目的のひとつである、樹脂組成物の表面性状

安定性、柔軟性の達成という観点からは、上記モノマーの中から選択された特定のモノマーの組み合わせからなる重合体が好ましく、かかる好ましい重合体の例としては下記(イ)～(ツ)の組み合わせが挙げられる。

(イ) エチレン および、炭素数 3 から 20 の α -オレフィン を必須とし、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

(ロ) エチレン及び炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィン を必須として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

(ハ) エチレン、プロピレン、および炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィン を必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

(ニ) プロピレン、および炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィン を必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマー成分を共重合して得られる請求項 1 記載のオレフィン系共重合体

(ホ) エチレン、炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィン からなるオレフィン系共重合体

(ヘ) エチレン、炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィン およびポリエン化合物 からなるオレフィン系共重合体

(ト) エチレン、炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィン および環状オレフィン化合物 からなるオレフィン系共重合体

(チ) エチレン、炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィン およびビニル芳香族化合物 からなるオレフィン系共重合体

(リ) エチレン、炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィン、ポリエン化合物 およびビニル芳香族化合物 からなるオレフィン系共重合体

(ヌ) エチレン、プロピレン、炭素数 4 ～ 20 の α -オレフィン からなるオレフィン系共重合体

(ル) エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンおよびポリエ
ン化合物からなるオレフィン系共重合体

(オ) エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンおよび環状オ
レフィン化合物からなるオレフィン系共重合体

(ワ) エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンおよびビニル
芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

(カ) エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、ポリエ
ン化合物およびビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

(ヨ) プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンを共重合して得られるオ
レフィン系共重合体

(タ) プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンおよびポリエ
ン化合物からなるオレフィン系共重合体

(レ) プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンおよび環状オレフィン化
合物からなるオレフィン系共重合体

(ソ) プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンおよびビニル芳香族化
合物からなるオレフィン系共重合体

(ツ) プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、ポリエ
ン化合物およびビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

【0013】

これらのうち得られるオレフィン系(共)重合体並びに、それを含んで構成さ
れる、熱可塑性樹脂組成物の耐寒性という観点からは下記の組み合わせが好まし
い。

(ロ) エチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須として、任意にポ
リエ
ン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以
上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体。

(ハ) エチレン、プロピレン、および炭素数4～20の α -オレフィンを必須
成分として、任意にポリエ
ン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物か
ら選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重
合体

【0014】

本発明のオレフィン系（共）重合体は、下記（１）、（２）の要件を満たすことを特徴とする、オレフィン系（共）重合体である。

（１）JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.0MPa以下であり、かつ

（２）20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断時伸びEB（%）が、下記関係式（式1）、（式2）を充足することを特徴とする、オレフィン系（共）重合体

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad \cdots \text{（式1）}$$

$$S[2/6] \geq -800 \quad \cdots \text{（式2）}$$

（R[3/5]、R[2/6]は、樹脂組成物の引張切断時伸びEB（%）（JIS K 6251に準拠）を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式の $Pa = 0.30 \sim 0.50$ 、 $Pa = 0.20 \sim 0.60$ （Paは樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率を示す）の区間領域の重回帰曲線を最少2乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。S[2/6]は、 $Pa = 0.20 \sim 0.60$ の区間領域において、上記の重回帰曲線を最少2乗法により近似して得られる一次直線（式）の勾配を示す。尚、上記の重回帰式は、少なくとも、 $Pa = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$ の7点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全Pa値が、相互に0.10以下の一定の間隔であることを必須とする。）

【0015】

かかるうち、後述の観点から、本発明のオレフィン系（共）重合体は、JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.0MPa以下のオレフィン系（共）重合体であり、好ましくは、1.8MPa以下、更に好ましくは1.6MPa以下、更に好ましくは1.4MPa以下、更に好ましくは1.2MPa以下、更に好ましくは1.0MPa以下、特に好ましくは0.8MPa以下であ

る。該範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性に劣る。

【0016】

更に、同じく後述の観点からは、式（1）において、好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.20$$

より好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.25$$

更に好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.30$$

特に好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.35$$

もっとも好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.40$$

であり、

更に、同じく後述の観点から（式2）においては、

好ましくは、

$$S[2/6] \geq -800$$

より好ましくは、

$$S[2/6] \geq -200$$

特に好ましくは、

$$S[2/6] \geq -100$$

最も好ましくは、

$$S[2/6] \geq -50$$

である。

【0017】

本発明のオレフィン系（共）重合体が（式2）の関係を充足しない場合、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性が劣り、（式1）及び（式2）の関係を充足しない場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物の表面性状安定性に劣る。

【0018】

尚、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%) (JIS K 6251に準拠)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系(共)重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式は、オレフィン系(共)重合体の含有重量分率Paが0.00、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70の各ブレンド組成点におけるデータを用いて計算されることが好ましい。

【0019】

JIS K 6251に準拠して得られた、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%)は、例えば試験片形状をダンベル状3号型とし、引張速度200mm/minの引張速度で測定することができる。また試験片の数は3個とし、相加平均値を測定結果として使用することができる。但し、より精度の高い測定結果を得る為には、試験片の数は好ましくは5個以上、より好ましくは7個以上更に好ましくは9個以上であり、得られた引張切断伸び値を相加平均して結果として用いることができる。また、イレギュラーな低伸び切断の結果を割愛する為には、測定結果の中央値または、中央をはさむ2個の平均値の80%以下の引張切断伸びを示す結果を割愛し、残りの測定結果を相加平均して求められる結果を用いることが好ましい。

【0020】

また、オレフィン系(共)重合体と、20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂とのブレンドは、各成分を、通常の混練り装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り温度は、混合された成分のすべてが熔融する温度であり、通常160~250℃とされ、好ましくは180~240℃とされる。得られた樹脂組成物は、JIS K 6758に準拠した方法で、所定の厚さにプレス成形し、引張試験のサンプルとする。

【0021】

尚、上記の5次の重回帰式は、例えば、「化学者および化学技術者のための統計的方法(第2版)」(株)東京化学同人発行)6・3及び6・4に示される

方法で算出することができる。また、最少二乗法を用いて直線回帰して得られる重相関係数 R 及び、勾配 S は、例えば、「化学者および化学技術者のための統計的方法（第 2 版）」（（株）東京化学同人発行）6・3 および 6・4 に示される方法で算出することができる。

【0022】

本発明のオレフィン系（共）重合体においては、同じく、樹脂組成物の表面性状安定性の観点からは、上記の関係に加えて、下記（式 3）の関係を満足することが更に好ましい。

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -50 \quad \dots \text{（式 3）}$$

（ $S[3/5]$ 、 $S[2/6]$ は、樹脂組成物の引張切断時伸び EB（%）（J I S K 6251 に準拠）を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率 P_a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P_a = 0.30 \sim 0.50$ 、 $P_a = 0.20 \sim 0.60$ （ P_a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率を示す）の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線（式）の勾配を示す。）

【0023】

かかる関係において、
好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -70$$

より好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -90$$

特に好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -110$$

最も好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -120$$

である。

【0024】

本発明のオレフィン系（共）重合体が、（式 2）及び（式 3）の関係を充足し

ない場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物の表面性状安定性に劣る場合がある。

【0025】

尚、本発明の(2)に記載されている、キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂におけるポリプロピレン系樹脂(X)とは、後述の(i-4)として詳述されるポリプロピレン系樹脂から選択され、かつ後述の下記の要件を満たすポリプロピレン系樹脂である。尚、ポリプロピレン系樹脂の20℃キシレン可溶成分は以下の方法・条件に順じて得られる数字のことである。すなわち、200mg程度のポリプロピレン系樹脂を秤量し、キシレン100mlに混ぜ、キシレンを沸騰させた状態で50分間溶解させる。所定時間後、室温にて20分間放冷した後、0℃の氷水にてポリプロピレン系樹脂を結晶化させる。その後20℃の恒温水槽中にて1時間保持しする。次いで、キシレン可溶成分とキシレン不溶成分をフィルター分離し、キシレン不溶成分を真空乾燥機にて恒量になるまで乾燥し、キシレン不溶成分重量を求め、原試料との重量差からキシレン可溶成分重量を求めた。キシレン可溶成分(wt%)はキシレン可溶成分重量の原試料重量に対する百分率として求められる。

【0026】

又、キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂(X)は、合わせて示差走査熱量計(DSC)を用い測定した結晶化温度 T_c (℃)と結晶化熱 ΔH (mj/mg)が下記関係を満たすことが好ましい。(尚、DSCの測定は、JIS K 7121及び、JIS K 7122に準拠し、例えば、DSC 220C(セイコー電子工業社製)にを用い、昇温及び恒温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。)

$$-10 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 10$$

より好ましくは、

$$-8 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 8$$

更に好ましくは、

$$-6 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 6$$

である。

【0027】

キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂(X)が該範囲を外れると、オレフィン系(共)重合体をブレンドして得られる熱可塑性樹脂組成物の表面性状安定性が劣る場合がある。

【0028】

次に、20℃キシレン可溶成分が20wt%以下であるポリプロピレン系樹脂(X)としては、アイソタクチックもしくはシンジオタクチックシークエンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホモタイプやコモノマーを含むランダムタイプが好ましく、より好ましくはコモノマーを含むランダムタイプのポリプロピレン系樹脂である。尚、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法を採用することができ、また、重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

【0029】

20℃キシレン可溶成分が20wt%以下であるポリプロピレン系樹脂(X)を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせ用いるチーグラー・ナッタ型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族~第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合で、プロピレンの単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2~12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いることも可能である。

【0030】

以上のパラメータを充足しない場合、該共重合体から導かれる組成物は耐熱後の表面性状が悪化し、実用上の問題が発生する。

【0031】

次に、本発明のオレフィン系(共)重合体は、ポリオレフィン樹脂とのブレンド物の柔軟性という観点からは、上記の特性に加えて下記特性を充足することが

好ましい。すなわち、JIS K7203に準拠し測定されたホモポリプロピレン樹脂とブレンドして得られる熱可塑性樹脂組成物の曲げ弾性率 (U_a (MPa)) が下記式の関係を充足することが好ましい。

$$U_a \leq 1.5 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

より好ましくは、

$$U_a \leq 1.4 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

更に好ましくは、

$$U_a \leq 1.3 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

特に好ましくは

$$U_a \leq 1.2 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

である。上記範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性が劣る場合がある。なお、上記式において、 S_a はブレンドに用いたホモポリプロピレン樹脂の JIS K7203 に準拠し測定された曲げ弾性率 (MPa) を表し、 T_a は熱可塑性樹脂組成物中のホモポリプロピレン樹脂の添加重量部数 (wt %) を表す。

【0032】

次に、本発明のオレフィン系 (共) 重合体は、温度 135℃ におけるテトラリン溶媒による極限粘度 $[\eta]$ が好ましくは 0.3 ~ 10.0 であり、より好ましくは 0.5 ~ 7.0 であり、更に好ましくは 0.7 ~ 5.0 である。該極限粘度が低すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐傷つき性が劣る場合がある。また、該極限粘度が高すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性が劣る場合がある。

【0033】

極限粘度 $[\eta]$ の測定は、135℃ テトラリン中でウベローデ粘度計を用いて行う。サンプルは 300 mg を 100 ml テトラリンに溶解し、3 mg/ml の溶液を調製した。更に当該溶液を 1/2、1/3、1/5 に希釈し、それぞれを 135℃ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) の恒温油槽中で測定する。それぞれの濃度で 3 回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いる。

【0034】

本発明のオレフィン系（共）重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した分子量分布（ M_w/M_n ）が5以下であることが好ましく、より好ましくは4以下であり、更に好ましくは3以下である。分子量分布が広すぎる場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性が劣る場合があるほか、1槽重合により得られる重合体の分子量分布が広いことは、一般に分子間組成分布が広いことを意味し、かかる場合、熱可塑性樹脂の経時表面性状の悪化をもたらす可能性が高い。

【0035】

分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法（たとえば、Waters社製、150℃/GPC装置）により行う。溶出温度は140℃、使用カラムは、たとえば昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン（たとえば、東ソー社製、分子量68-8,400,000）を用いる。得られたポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）、更にこの比（ M_w/M_n ）を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlの σ -ジクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400 μ lをインジェクションし、溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出する。

【0036】

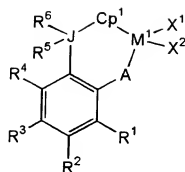
次に、本発明のオレフィン系（共）重合体は、示差走査熱量計（DSC）を用い、JISK 7122に準拠して測定した場合に、結晶の融解に基く1J/g以上のピーク及び結晶化に基く1J/g以上のピークのいずれをも有しないことが好ましい。かかるピークを有する場合、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性が劣る場合がある。示差走査熱量計は、たとえばセイコー電子工業社製 DSC 220Cを用い、昇温及び降温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。

【0037】

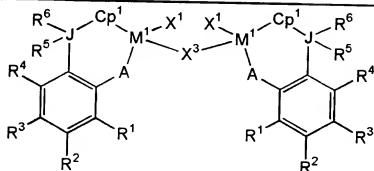
次に、本発明のオレフィン系（共）重合体は、公知のチーグラー・ナッタ型触媒又は公知のシングルサイト触媒（メタロセン系等）を用いて製造することがで

きるが、得られる重合体の組成分布の均一性という観点からは、公知のシングル
 サイト触媒（メタロセン系等）が好ましく、かかるシングルサイト触媒の例とし
 ては、たとえば特開昭58-19309号公報、特開昭60-35005号公報
 、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60
 -35008号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-16308
 8号公報、特開平4-268307号公報、特開平9-12790号公報、特開
 平9-87313号公報、特開平10-508055号公報、特開平11-8
 0233号公報、特表平10-508055号公報、等に記載のメタロセン系触
 媒、特開平10-316710号公報、特開平11-100394号公報、特開
 平11-80228号公報、特開平11-80227号公報、特表平10-51
 3489号公報、特開平10-338706号公報、特開表11-71420号
 公報記載の非メタロセン系の錯体触媒を例示することができるが、これらの中
 でも、一般的にはメタロセン触媒が使用され、その中でも好適なメタロセン触媒の
 例としては、シクロペンタジエン形アニオン骨格を少なくとも1個有し、かつ得
 られる重合体の柔軟性という観点からは、 C_1 対称構造を有する周期表第3族～
 第12族の遷移金属錯体が好ましい。更に、高分子量の重合体を得るに際して
 のメタロセン触媒を用いた好適な製造方法の例として、下記（ α ）と、下記（ β ）
 ）及び／又は下記（ γ ）とを用いてなるオレフィン重合用触媒の存在下、エチレ
 ン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、ポリエン化合物、環状オレ
 フィン及びビニル芳香族化合物から選択される2種類以上のモノマー成分を共重
 合してなる方法を例示することができる。

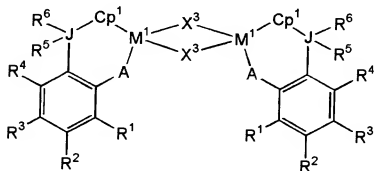
（ α ）：下記一般式 [I] ～ [III] で表される遷移金属錯体のうちの少なくと
 も一種



[I]



[II]



[III]

(上記一般式 [I] ~ [III] においてそれぞれ、 M^1 は元素の周期律表の第 4 族の遷移金属原子を示し、 A は元素の周期律表の第 16 族の原子を示し、 J は元素の周期律表の第 14 族の原子を示す。 Cp^1 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基又は 2 置換アミノ基を示す。 X^3 は元素の周期律表の第 16 族の原子を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は任意に結合して環を形成してもよい。二つの M^1 、 A 、 J 、 Cp^1 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ同じであって

も異なってもよい。)

(β) : 下記 (β 1) ~ (β 3) から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物

(β 1) 一般式 $E^1_a A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

(β 2) 一般式 $\{-A 1 (E^2) - O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(β 3) 一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) - O-\}_c A 1 E^3_2$ で示される構造を有

する線状のアルミノキサン

(但し、 E^1 、 E^2 及び E^3 は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なってもよい。Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なってもよい。a は $0 < a \leq 3$ を満足する数を、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

(γ) : 下記 (γ 1) ~ (γ 3) のいずれかのホウ素化合物

(γ 1) 一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物、

(γ 2) 一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、

(γ 3) 一般式 $(L-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(但し、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 G^+ は無機又は有機のカチオンであり、L は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸である。)

[0038]

以下、更に詳しく説明する。

(α) 遷移金属錯体について説明する。

遷移金属錯体 (α) は一般式 [I]、[II] 又は [III] で表される。

一般式 [I]、[II] 又は [III] において、 M^1 で示される遷移金属原子とは

、元素の周期律表 (IUPAC 無機化学命名法改訂版 1989) の第 4 族の遷移金属元素を示し、たとえばチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などがあげられる。好ましくはチタニウム原子又はジルコニウム原子である。

一般式 [I]、[II] 又は [III] において A として示される元素の周期律表

の第 16 族の原子としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などがあげられ、好ましくは酸素原子である。

一般式 [I]、[II] 又は [III] において J として示される元素の周期律表の第 14 族の原子としては、たとえば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などがあげられ、好ましくは炭素原子又はケイ素原子である。

[0039]

置換基 Cp^I として示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、たとえば η^5 - (置換) シクロペンタジエニル基、 η^5 - (置換) インデニル基、 η^5 - (置換) フルオレニル基などである。具体的に例示すれば、たとえば η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-プロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ネオペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-オクチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -フェニルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ナフチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリエチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -メチルインデニル基、 η^5 -ジメチルインデニル基、 η^5 -エチルインデニル基、 η^5 -n-プロピルインデニル基、 η^5 -イソプロピルインデニル基、 η^5 -n-ブチルインデニル基、 η^5 -sec-ブチルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルインデニル基、 η^5 -n-ペンチルインデニル基、 η^5 -ネオペンチルインデニル基、 η^5 -n-ヘキシルインデニル基、 η^5 -n-オクチルインデニル基、 η^5 -n-デシルインデニル基、 η^5 -フェニルインデニル基、 η^5 -メチルフェニルインデニル基、 η^5 -ナフチルインデニル基、 η^5 -トリメチルシリルインデニル基、 η^5 -トリエチルシリルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルインデニル基、 η^5

ーテトラヒドロインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -メチルフルオレニル基、 η^5 -ジメチルフルオレニル基、 η^5 -エチルフルオレニル基、 η^5 -ジエチルフルオレニル基、 η^5 -n-プロピルフルオレニル基、 η^5 -ジ-n-プロピルフルオレニル基、 η^5 -イソプロピルフルオレニル基、 η^5 -ジイソプロピルフルオレニル基、 η^5 -n-ブチルフルオレニル基、 η^5 -sec-ブチルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-n-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジsec-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジtert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -n-ペンチルフルオレニル基、 η^5 -ネオペンチルフルオレニル基、 η^5 -n-ヘキシルフルオレニル基、 η^5 -n-オクチルフルオレニル基、 η^5 -n-デシルフルオレニル基、 η^5 -n-ドデシルフルオレニル基、 η^5 -フェニルフルオレニル基、 η^5 -ジフェニルフルオレニル基、 η^5 -メチルフェニルフルオレニル基、 η^5 -ナフチルフルオレニル基、 η^5 -トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -ビス-トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -トリエチルシリルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルフルオレニル基などがあげられ、好ましくは η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、又は η^5 -フルオレニル基である。

【0040】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示され、好ましくは塩素原子又は臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

【0041】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアルキル基としては、炭素原子数1~20のアルキル基が好ましく、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-エイコシル基などがあげられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル

基、tert-ブチル基又はアミル基である。

【0042】

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1〜20のアルキル基としては、たとえばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などがあげられる。

【0043】

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0044】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアラルキル基としては、炭素原子数7〜20のアラルキル基が好ましく、たとえばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジ

メチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(4, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられ、より好ましくはベンジル基である。

【0045】

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリアルオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0046】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアリアル基としては、炭素原子数6~20のアリアル基が好ましく、たとえばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル

ル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などがあげられ、より好ましくはフェニル基である。

【0047】

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0048】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 における置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基などのアリール基などがあげられる。かかる炭素原子数1~20の置換シリル基としては、たとえばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数1~20の1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数2~20の2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、*tert*-ブチル-ジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数3~20の3置換シリル基などがあげられ、好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、又はトリフェニルシリル基である。

【0049】

これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0050】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアルコキシ基としては、炭素原子数1～20のアルコキシ基が好ましく、たとえばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などがあげられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、又は*tert*-ブトキシ基である。

【0051】

これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0052】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアラルキルオキシ基としては、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基が好ましく、たとえばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)

メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(n-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n-ブチルフェニル)メトキシ基、(sec-ブチルフェニル)メトキシ基、(tert-ブチルフェニル)メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n-オクチルフェニル)メトキシ基、(n-デシルフェニル)メトキシ基、(n-テトラデシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などがあげられ、より好ましくはベンジルオキシ基である。

【0053】

これらのアラルキルオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0054】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 におけるアリールオキシ基としては、炭素原子数6~20のアリールオキシ基が好ましく、たとえばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシ

ルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などがあげられる。

【0055】

これらのアリールオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0056】

置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 における2置換アミノ基とは2つの炭化水素基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基などの炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数7~10のアラルキル基などがあげられる。かかる炭素原子数1~10の炭化水素基で置換された2置換アミノ基としては、たとえばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基などがあげられ、好ましくはジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基である。これらの2置換アミノ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基又はベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0057】

置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、任意に結合して環を形成して

好ましいR¹としては、アルキル基、アラルキル基、アリール基及び置換シリル基をあげることができる。好ましいX¹及びX²としては、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基及び2置換アミノ基をあげることができ、更に好ましいものとしては、ハロゲン原子及びアルコキシ基をあげることができる。

一般式 [II] 又は [III] において X^3 として示される元素の周期律表の第 16 族の原子としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などがあげられ、好ましくは酸素原子である。

一般式 [I] で表される遷移金属錯体としては、たとえばメチレン（シクロペンタジエニル）(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）(3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）(3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）(3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロ

ンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチル

ルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (

シクロペンタジエンル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエンル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエンル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエンル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエンル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエンル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエンル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエンル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエンル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエンル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエンル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエンル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエンル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエンル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエンル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエンル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエンル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエンル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチル

チルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノ

キシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ

レン(シクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェ
 ノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル
)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロ
 ライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル
 -5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン
 (メチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニ
 ウムジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-
 tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ
 レン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-
 フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペ
 ンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジ
 フェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメ
 チルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニ
 ルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチ
 ル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシ
 クロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ
)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル
)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロラ
 イド、ジフェニルメチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3,5-
 -ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(
 tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノ
 キシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(tert-ブチルシクロ
 ペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタ
 ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(tert-ブチルシクロペンタジエ
 ニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニル
 メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジ
 メチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェ
 ニルメチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリ
 ル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレ

ン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メ
トキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (te
rt-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2
-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシ
クロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ
ライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-te
rt-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン
(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-
2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチル
シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ
イド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-ter
t-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ
イド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメ
チルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニ
ルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5
-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テ
トラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2
-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリ
ルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジ
クロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニル
メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-
5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (ト
リメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チ
タニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジ
エニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ
) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペン
タジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウ
ムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル

) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ
 ライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-
 tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ
 フェニルメチレン (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタ
 ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブ
 チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオ
 レニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジ
 クロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノ
 キシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-t
 ert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジク
 ロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-
 メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フル
 オレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウ
 ムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル
 -5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドなどや、これらの化合
 物のチタニウムをジルコニウム、又はハフニウムに変更した化合物、ジクロライ
 ドをジプロミド、ジアイオダイド、ビス (ジメチルアミド)、ビス (ジエチルア
 ミド)、ジ-n-ブトキシド、又はジイソプロポキシドに変更した化合物、(シ
 クロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシク
 ロペンタジエニル)、(n-ブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチ
 ルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、又は (インデニル) に変更した化合
 物、(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) を (2-フェノキシ)、(3-メチ
 ル-2-フェノキシ)、(3, 5-tert-ブチル-2-フェノキシ)、
 (3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ)、(3-tert-ブチルジメ
 チルシリル-2-フェノキシ)、又は (3-トリメチルシリル-2-フェノキシ
) に変更した化合物などといった一般式 [I] における J が炭素原子である遷移
 金属錯体ならびに、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ
) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-メ
 チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペン

タジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3, 5-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル)

(5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (

メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル)

ニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-

3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジtert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジメチル

-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド

、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)

) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジアミル

-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライドなどや、これらの化合物の (シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(エチルシクロペンタジエニル)、(n-プロピルシクロペンタジエニル)、(イソプロピルシクロペンタジエニル)、(sec-ブチルシクロペンタジエニル)、(イソブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、(フェニルシクロペンタジエニル)、(メチルインデニル)、又は(フェニルインデニル)に変更した化合物、(2-フェノキシ) を (3-フェニル2-フェノキシ)、(3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)、又は(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)に変更した化合物、ジメチルシリルをジエチルシリル、ジフェニルシリル、又はジメトキシシリルに変更した化合物、チタニウムをジルコニウム、又はハフニウムに変更した化合物、ジクロライドをジプロミド、ジアイオダイド、ビス(ジメチルアミド)、ビス(ジエチルアミド)、ジ-n-ブトキシド、又はジイソプロポキシドに変更した化合物といった一般式 [I] における J が炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の原子である遷移金属錯体があげられる。

【0061】

一般式 [II] で表される遷移金属錯体としては、たとえば

μ-オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ-オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

μ-オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ-オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

μ-オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

μ -オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムメトキシド}、

μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド}、

μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-

r t-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド)、
 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-
 フェノキシ) チタニウムクロライド)、
 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-
 フェノキシ) チタニウムメトキシド)、
 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-
 tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムクロライド)、
 μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-
 tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムメトキシド)、
 などがあげられる。

【0062】

一般式 [III] で表される遷移金属錯体としては、たとえば

ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2-フェノ
 キシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-
 ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (2-
 フェノキシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-
 tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル)
 (2-フェノキシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル)
 (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノ
 キシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-
 ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-

フェノキシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウム)、

ジ- μ -オキソビス {ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム)、

などがあげられる。

【0063】

上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体は、たとえば WO 97/03992 号公開明細書に記載の方法で製造できる。また上記一般式 [II] 又は [III] で表される遷移金属錯体は、上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体と 1 当量又は 2 当量の水とを反応させることにより製造できる。

【0064】

(β) アルミニウム化合物について説明する。

アルミニウム化合物 (β) としては、下記 ($\beta 1$) ~ ($\beta 3$) から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物である。

($\beta 1$) 一般式 $E^1_a Al Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物

($\beta 2$) 一般式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

($\beta 3$) 一般式 $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c Al E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 E^1 、 E^2 、及び E^3 は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なってもよい。Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なってもよい。a は $0 < a \leq$

3 を満足する数を、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

【0065】

E^1 、 E^2 、又は E^3 における炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0066】

一般式 $E^1_a A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物 ($\beta 1$) の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、又はトリイソブチルアルミニウムである。

【0067】

一般式 $\{-A 1 (E^2) - O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン ($\beta 2$)、一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) - O-\}_c A 1 E^3_2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン ($\beta 3$) における、 E^2 、 E^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。 b は 2 以上の整数であり、 c は 1 以上の整数である。好ましくは、 E^2 及び E^3 はメチル基、又はイソブチル基であり、 b は 2~40、 c は 1~40 である。

【0068】

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。たとえば、トリアルキルアルミニウム（たとえば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキル

ルミニウム（たとえば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（たとえば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法が例示できる。

【0069】

(γ) ホウ素化合物について説明する。

ホウ素化合物 (γ) としては、(γ1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物、(γ2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、

(γ3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物のいずれかを用いることができる。

【0070】

一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物 (γ1) において、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 $Q^1 \sim Q^3$ は好ましくは、ハロゲン原子、1~20 個の炭素原子を含む炭化水素基、1~20 個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1~20 個の炭素原子を含む置換シリル基、1~20 個の炭素原子を含むアルコキシ基又は 2~20 個の炭素原子を含むアミノ基であり、より好ましい $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1~20 個の炭素原子を含む炭化水素基、又は 1~20 個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。更に好ましくは $Q^1 \sim Q^4$ は、それぞれ少なくとも 1 個のフッ素原子を含む炭素原子数 1~20 のフッ素化炭化水素基であり、特に好ましくは $Q^1 \sim Q^4$ は、それぞれ少なくとも 1 個のフッ素原子を含む炭素原子数 6~20 のフッ素化アリール基である。

【0071】

化合物 (γ1) の具体例としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（3, 4, 5-トリフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 4-トリフルオロフェニル）ボラン、フェニルビス（ペンタフルオロフェニル）ボラン等があげられるが、最も好ましくは、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

【0072】

一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 ($\gamma 2$) において、 G^+ は無機又は有機のカチオンであり、 B は3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の ($\gamma 1$) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0073】

一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表される化合物における無機のカチオンである G^+ の具体例としては、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである G^+ としては、トリフェニルメチルカチオンなどがあげられる。 G^+ として好ましくはカルベニウムカチオンであり、特に好ましくはトリフェニルメチルカチオンである。 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボレート、フェニルトリス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどがあげられる。

【0074】

これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、銀テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどをあげることができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

【0075】

また、一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 ($\gamma 3$) においては、 L は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、 B は3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記のルイス酸 ($\gamma 1$) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0076】

一般式 $(L-H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表される化合物におけるブレンステッド酸である $(L-H)^+$ の具体例としては、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどがあげられ、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、前述と同様のものがあげられる。

【0077】

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどをあげることができるが、最も好ましくは、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、もしくは、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

【0078】

共重合に際しては、遷移金属錯体（ α ）と、上記（ β ）及び／又は上記（ γ ）とを用いてなるオレフィン重合用触媒を用いる。（ α ）、（ β ）2成分よりなるオレフィン重合用触媒を用いる際は、（ β ）としては、前記の環状のアルミノキサン（ $\beta 2$ ）及び／又は線状のアルミノキサン（ $\beta 3$ ）が好ましい。また他に好

ましいオレフィン重合用触媒の態様としては、上記(α)、(β)及び(γ)を用いてなるオレフィン重合用触媒があげられ、その際の該(β)としては前記の(β)が使用しやすい。

【0079】

各成分の使用量は通常、(β)/(α)のモル比が0.1~10000で、好ましくは5~2000、(γ)/(α)のモル比が0.01~100で、好ましくは0.5~10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

【0080】

各成分を溶液状態もしくは溶媒に懸濁状態で用いる場合の濃度は、重合反応器に各成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、(α)が、通常0.01~500 μmol/gで、より好ましくは、0.05~100 μmol/g、更に好ましくは、0.05~50 μmol/g、(β)が、Al原子換算で、通常0.01~10000 μmol/gで、より好ましくは、0.1~5000 μmol/g、更に好ましくは、0.1~2000 μmol/g、(γ)は、通常0.01~500 μmol/gで、より好ましくは、0.05~200 μmol/g、更に好ましくは、0.05~100 μmol/gの範囲にあるように各成分を用いることが望ましい。

【0081】

オレフィン系(共)重合体を製造するには、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、又はスラリー重合、ガス状のモノマー中での気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。重合温度は、-50~200℃の範囲を取り得るが、特に、-20~100℃の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧~60 kg/cm²Gが好ましい。重合時間は、一般的に、使用する触媒の種類、反応装置により適宜決定されるが、1分間~20時間の範囲を取ることができる。また、重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

【0082】

続いて本発明において新規なオレフィン系(共)重合体と熱可塑性樹脂から導かれる、熱可塑性樹脂組成物について説明する。

本発明における熱可塑性樹脂組成物は、(i)熱可塑性樹脂1~99重量%及び(ii)本発明のオレフィン系(共)重合体99~1重量%からなる熱可塑性樹脂組成物である。好ましくは、(i)熱可塑性樹脂5~95重量%及び(ii)本発明のオレフィン系(共)重合体95~5重量%からなる熱可塑性樹脂組成物であり、より好ましくは(i)熱可塑性樹脂10~90重量%及び(ii)本発明のオレフィン系(共)重合体90~10重量%からなる熱可塑性樹脂組成物であり、更に好ましくは(i)熱可塑性樹脂15~85重量%及び(ii)本発明のオレフィン系(共)重合体85~15重量%からなる熱可塑性樹脂組成物であり、特に好ましくは(i)熱可塑性樹脂20~80重量%及び(ii)本発明のオレフィン系(共)重合体80~20重量%からなる熱可塑性樹脂組成物である。

[0083]

本発明の熱可塑性樹脂組成物に用いられる成分(i)は、熱可塑性樹脂である。(i)は、公知の各種熱可塑性樹脂から広範に選択することができるが、たとえば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等があげられる。好ましくは(i-1)ポリオレフィン系樹脂である。より好ましくは(i-2)炭素数2以上の脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、更に好ましくは、(i-3)炭素数3以上脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくは、(i-4)ポリプロピレン系樹脂である。

[0084]

(i-4)ポリプロピレン系樹脂としては、アイソタクチックもしくはシンジオタクチックシークエンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホ

モタイプやコモノマーを含むランダムタイプ、もしくは、多段重合によるブロックタイプ等広範な構造のものが使用可能である。尚、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法及び任意にそれらを組み合わせて多段重合を採用することができ、また、重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

【0085】

(i-4) ポリプロピレン系樹脂の結晶性の指標としては、たとえば、融点、結晶融解熱量などが用いられ、融点は80℃~176℃、結晶融解熱量は30 J/g~120 J/gの範囲にあることが好ましい。更には、融点は120℃~176℃、結晶融解熱量は60 J/g~120 J/gの範囲にあることが好ましい。結晶の融点が低すぎる、もしくは融解熱量が低すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が低下する場合がある。

【0086】

(i-4) ポリプロピレン系樹脂を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせて用いるチーグラー・ナッタ型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族~第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合等又はこれらを組み合わせた重合法で一段又は多段で、プロピレンを単独重合することによって単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2~12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを一段又は多段で共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いることも可能である。

【0087】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性及びに優れた性能バランスを要求される場合には、(i)が、(i-6)主鎖1000個の炭素連鎖中に2連鎖以上のメチレン炭素が15個以上、205個以下であるポリプロピレン系樹脂であることが好ましい。より好ましくは、主鎖1000個の炭素連鎖中に2連鎖以上のメチレン炭素が25個以上、155個以下であり

、更に好ましくは、35個以上、105個以下である。(i-6)が該範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性に劣る場合がある。(i-6)中に所定量の2連鎖以上のメチレン炭素を含有させる為には、プロピレンにエチレンを共重合させる方法や、プロピレンの尾尾結合を発生させる方法があげられる。(i-6)の主鎖1000個の炭素連鎖中含まれるに2連鎖以上のメチレン炭素の含有量は、 ^{13}C -NMRやIRなどを用いることにより測定できる。 ^{13}C -NMRやIRの解析方法は、たとえば、新版高分子分析ハンドブック 1. 2. 3 (1995年)に記載されている。

【0088】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が耐衝撃性及び難白化性に優れる性能を要求される場合には、(i)が、(i-7)エチレンとプロピレンを2段階以上の多段で共重合させることにより得られるポリプロピレン系樹脂組成物であることが好ましい。より詳細には、(i-7)は第一段階においてプロピレンの単独重合体又はエチレン含有量が5.0重量%以下のエチレン-プロピレン共重合体を得、第二段階以降においてエチレン含有量が7~85重量%のエチレン-プロピレン共重合体を得、かつ第一段階で得られる重合体と第二段階以降で得られる重合体の重量比が30/70~90/10である。(以下、第一段階の重合で得られるプロピレンの単独重合体又はエチレン-プロピレン共重合体を「共重合体-1」と記すことがある。また、第二段階以降の共重合において得られるエチレン-プロピレン共重合体を「共重合体-2」と記すことがある。)

【0089】

共重合体-1のエチレン含有量は5.0重量%以下であることが好ましい。エチレン含有量が5.0重量%を超えると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が劣る場合がある。

【0090】

共重合体-2のエチレン含有量は7~85重量%であることが好ましい。エチレン含有量が過少であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物が難白化性に劣る場合があり、一方エチレン含有量が過多であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物の耐

衝撃性が低下する場合がある。

【0091】

共重合体-1と共重合体-2の重量比は30/70~90/10である。共重合体-1が過少（共重合体-2が過多）であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物が十分な難白化性を得ることができない場合があり、一方共重合体-1が過多（共重合体-2が過少）であると、該ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が充分でない場合がある。

【0092】

なお、共重合体-1及び共重合体-2は、プロピレン及びエチレン以外の α -オレフィン（たとえば、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1など）の1種以上を少量、たとえば1~5重量%程度含有させたものでも構わない。

【0093】

上記のポリプロピレン系樹脂としては、「ブロックポリプロピレン」又は「ハイインパクトポリプロピレン」と俗称されることがあり、市販の該当品を使用することができる。

【0094】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が引張伸び、柔軟性、透明性及び加工性に優れる性能を要求される場合には、(i)が(i-8) JIS K6301に準拠し測定されたJIS A硬度が70~97であり、かつJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率が50~500MPaであるプロピレン-エチレン共重合体であることが好ましい。

【0095】

(i-8)のJIS K6301に準拠し測定されたJIS A硬度は、好ましくは70~97、更に好ましくは75~97である。該硬度が過小であると、得られる熱可塑性樹脂組成物が耐熱性に劣る場合があり、一方該硬度が過大であると、得られる熱可塑性樹脂組成物が柔軟性に劣る場合がある。

【0096】

(i-8)のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率は、好ましく

は50~500MPaであり、更に好ましくは55~450MPaである。該曲げ弾性率が過小であると、得られる熱可塑性樹脂組成物が耐熱性に劣る場合があり、一方該曲げ弾性率が過大であると、得られる熱可塑性樹脂組成物が柔軟性に劣る場合がある。

【0097】

(i-8)の共重合体を構成する各モノマー成分としては、エチレンに基づくモノマー単位が1~85モル%、プロピレンに基づくモノマー単位が99~15モル%のものが好ましく、エチレン、プロピレン以外の α -オレフィン、たとえば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、又は1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエン、などの非共役ジエンモノマーを5モル%以下の範囲で含んでいてもよい。

【0098】

また、(i-8)は、上記モノマーの他に官能基を有するモノマーを共重合したのもでもよい。かかる官能基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、エステル基などがあげられる。このようなモノマーとしては、たとえば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアクリレート、(無水)マレイン酸、グリシジル(メタ)アクリレートなどがあげられる。また、プロピレン-エチレン共重合体を変性して上記官能基を導入してもよい。

【0099】

(i-8)としては、ランダムタイプ、もしくは、多段重合によるブロックタイプ等があげられ、重合方法としては、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法及び任意にそれらを組み合わせて多段重合を採用することができる、また、かかる重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

【0100】

なお、(i-8)プロピレン-エチレン共重合体としては、該当する市販品を使用することができる。

【0101】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が引張伸び、柔軟性、透明性及び加工性に優れる性能を要求される場合には、(i-8)、(ii)に加えて、更に、(i-9) JIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率が550~1800MPaであるポリオレフィン系樹脂を含有してもよい。

【0102】

(i-9)のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率は550~1800MPaであり、好ましくは600~1800MPaである。該曲げ弾性率が過小であると得られる熱可塑性樹脂組成物が耐熱性に劣る場合があり、一方該曲げ弾性率が過大であると得られる熱可塑性樹脂組成物が柔軟性に劣る場合がある。(i-9)を用いる場合の使用量は、((i)及び(i-8)の合計量)/(i-9)の量の重量比で、30/70~99/1であることが好ましい。この範囲で(i-9)を用いることにより得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性と強度のバランスを良好にすることができる。

【0103】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が透明性、柔軟性に優れる性能を要求される場合には、(i)が(i-10)ポリブテン系樹脂であることが好ましい。(i-10)は、公知技術によりチーグラ-ナッタ型触媒、又はメタロセン系触媒を用いて合成されたポリブテン単独重合体樹脂あるいはポリブテン共重合体樹脂であり、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が30~130℃であることが好ましく、さらに好ましくは40~130℃、特に好ましくは50~130℃である。該融点が低すぎると、該ポリブテンを用いて得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性や強度が劣る場合がある。示差走査熱量計は、たとえばセイコー電子工業社製DSC220Cを用い、昇温及び降温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。

【0104】

(i-10)は、1-ブテンと、エチレンあるいは炭素数3~8の α -オレフィンとを共重合することで得られ、好ましい α -オレフィンとしてプロピレン、1-ヘキセン、1-オクテンなどがあげられる。これらの α -オレフィンの割合は

、50重量%以下のものが用いられ、好ましいのは0.5～40重量%、特に好ましいのは1～30重量%である。なお、(i-10)は、市販品を使用することができ。

【0105】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が透明性、柔軟性に優れる性能を要求され、更に、強度及び耐熱性を要求される場合には、(i-10)ポリブテン系樹脂、(i i)に加え、更に(i-4)ポリプロピレン系樹脂を含有してもよく、(i-10)1～98重量%、(i i)1～98重量%及び(i-4)1～98重量%を含有することが好ましい。更には(i-10)5～90重量%、(i i)5～90重量%及び(i-4)5～90重量%を含有することが好ましい。(i i)が過少であると得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性及び透明性が劣る場合があり、一方、(i i)が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性及び強度が劣る場合がある。(i-10)が過少であると得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性及び、透明性が劣る場合があり、一方、(i-10)が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物の強度及び、耐熱性に劣る場合がある。(i-4)が過少であると得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性及び強度が劣る場合がある、一方、(i-4)ポリプロピレン系樹脂が過多であると得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性及び透明性が劣る場合がある。

【0106】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が透明性、耐熱性に優れる性能を要求される場合には、(i)として環状オレフィン系樹脂(i-5)を用いることも可能である。

【0107】

(i-5)は、公知技術によりチーグラー・ナッタ型触媒、又はメタロセン系触媒を用いて合成された環状オレフィン単独重合体樹脂あるいは環状オレフィン共重合体樹脂である。環状オレフィンとしては、たとえば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、

1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3, 5-ジメチルシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロヘキセン、3-クロロシクロヘキセン、シクロヘプテン等が例示される。

[0108]

(i-5) は、環状オレフィンと、エチレンあるいは炭素数3~8の α -オレフィンを共重合することで得られ、好ましい α -オレフィンとしてプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどがあげられる。これらの α -オレ

フィンの割合は、50重量%以下のものが用いられ、好ましいのは0.5~40重量%、特に好ましいのは1~30重量%である。

【0109】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(i) 1~99重量%、(ii) 99~1重量%からなり、 $(i) + (ii) = 100$ 重量%とする。)、好ましくは(i) 5~90重量%及び(ii) 95~10重量%であり、より好ましくは(i) 10~80重量%及び(ii) 90~20重量%であり、更に好ましくは、(i) 15~70重量%及び(ii) 85~30重量%であり、特に好ましくは、(i) 20~60重量%及び(ii) 80~40重量%である。(i) が過少((ii) が過多)であると柔軟性に劣る。一方、(ii) が過多((i) が過少)であると強度が不足する。

【0110】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、1mm厚プレス成形シートのJIS K 7105に準拠して測定したヘーズが75%以下であることが好ましい。好ましくは、70%以下、より好ましくは、65%以下、更に好ましくは、60%以下、特に好ましくは55%以下である。該範囲を外れると、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷付性に劣る場合がある。なお、1mm厚プレス成形シートは、熱可塑性樹脂組成物に含まれる、熱可塑性樹脂のJIS試験方法に記載される試験片の作成方法に準じて成形されたプレス成形シートでなければならない。たとえば、熱可塑性樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂であれば、JIS K 6758に記載の方法に準じて成形されたプレス成形シートを使用しなければならない。成形したシートは気泡、ごみの混入等の外観に注意し、それらが存在する部分は、評価には使用しない。

【0111】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、1mm厚プレス成形シートの50℃、100時間耐熱試験後のJIS K 7105に準拠して測定したヘーズが90%以下であることが好ましい。耐熱試験温度は、好ましくは70℃、より好ましくは70℃、更に好ましくは90℃、特に好ましくは110℃である。該範囲を外れると熱可塑性樹脂組成物の表面性状安定性が劣る場合がある。なお、1mm厚プレス

成形シートとしては上記のプレス成形法で得られたものを使用しなければならない。

【0112】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、1mm厚成形シートの50℃、100時間耐熱試験前後のJIS K7105に準拠して測定したヘーズ値差(Δヘーズ)が40以下であることが好ましい。より好ましくは35以下、更に好ましくは30以下、特に好ましくは25以下、最も好ましくは20以下である。また耐熱試験温度は、好ましくは70℃、より好ましくは70℃、更に好ましくは90℃、特に好ましくは110℃である。該範囲を外れると熱可塑性樹脂組成物の表面性状安定性が劣る場合がある。なお、1mm厚プレス成形シートは上記のプレス成形法で得られたものを使用しなければならない。また、1mm厚成形シートの50℃、100時間の耐熱試験は、たとえば、試験温度50℃、試験時間100時間とする以外は、JIS K6301「6. 老化試験」の空気加熱老化試験(6. 3)に準拠して実施しなければならない。試験片は試験機槽中に吊るして加熱し、この時、吊るされた試験片は、互いに接触しあったり、試験機槽内の壁のどの部分にも触れたりしないようにしなければならない。

【0113】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、JIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率(Ub(MPa))が下記式の関係を充足することが好ましい。

$$Ub \leq 1.5 \times Sb \times (Tb/100)^{3.3}$$

より好ましくは、

$$Ub \leq 1.4 \times Sb \times (Tb/100)^{3.3}$$

更に好ましくは、

$$Ub \leq 1.3 \times Sb \times (Tb/100)^{3.3}$$

特に好ましくは

$$Ub \leq 1.2 \times Sb \times (Tb/100)^{3.3}$$

である。上記範囲を外れると、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性が劣る場合がある。なお、上記式において、Sbは(a)のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率(MPa)を表し、Tbは

熱可塑性樹脂組成物中の (a) の添加重量部数 (%) を表す。

【0114】

更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、該組成物を用いて、後述の条件にしたがって成形して得た、表面グロス2以下のシボ模様付き成形シートを110℃、100時間の耐熱試験に供した場合に、試験前後のグロス値変化が1以下となることを特徴として有する熱可塑性樹脂組成物であり、グロス変化値が該範囲以上になると、熱可塑性樹脂組成物の表面性状の悪化（べたつき等）を引き起こすことがある。なお、表面グロス2以下のシボ模様付き成形シートの110℃、100時間の耐熱試験は下記の方法で実施する。グレンC皮シボ模様付き1mm厚プレス成形シート（15cm角）をプレス成形機を用いて下記方法にて測定した皮シボ模様付き表面グロス値が2以下となるよう作成する。なお、プレス成形は上下板200℃、5kg/cm²・Gで5分間加熱溶解後、同型の成形機で加圧冷却（50kg/cm²・G、上下板水冷）にて行う。このシートを5cm×3cmに切断し、槽内温度が110℃に設定されたタバイ社製ギヤーオープン（PHH型）内に皮シボ模様付き表面が上面になるよう配置し、100時間放置し、試験前後のプレス成形シートの皮シボ模様付き表面をスガ試験機製デジタル変角光沢計（UGV-5DP型）を用いて、入射角/受光角それぞれ60°に設定し、表面グロス値を測定する。なお、すべてのグロス測定はサンプルのを室温まで冷却した後に行う。

【0115】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必須成分である (i) 熱可塑性樹脂及び (i i) 本発明オレフィン系 (共) 重合体に加え、下記 (i i i) ~ (v) から選ばれる1種類以上の成分を含有することもできる。

(i i i) : ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体

(i v) : (i i i) の水素添加物

(v) : J I S K 6251 に準拠して測定した引張切断時強さが2.1MPa以上であるエチレン系重合体

【0116】

(iii) は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体である。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックは、ビニル芳香族化合物を主体として含有し、その他の構成成分として共役ジエン化合物などを含有する重合体ブロックである。ビニル芳香族化合物としてはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどをあげることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用される。これらのうち特に好ましいものは、スチレンである。該重合体ブロックにおけるビニル芳香族化合物の含有量は60~99重量%が好ましい。該含有量が過少であると熱可塑性樹脂組成物の機械的強度が劣る場合がある。一方該含有量が過多であると熱可塑性樹脂組成物の柔軟性が劣る場合がある。

[0117]

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、共役ジエン化合物を主体として含有し、その他の構成成分としてビニル芳香族化合物などを含有する重合体ブロックである。共役ジエン化合物としては1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖及び側鎖共役ヘキサジエンなどをあげることができる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用される。これらのうち特に好ましいものは、1, 3-ブタジエン、イソプレンである。該重合体ブロックにおける共役ジエン化合物の含有量は60~99重量%が好ましい。該含有量が過少であると熱可塑性樹脂組成物の柔軟性が劣る場合がある。一方該含有量が過多であると熱可塑性樹脂組成物の機械的強度が劣る場合がある。

[0118]

(iii) は、具体的には一般式： $(\text{cH}-\text{cS})_n$ 、 $(\text{cH}-\text{cS})_n-\text{cH}$ 、 $(\text{cH}-\text{cS})_n-\text{X}$ （式中、cHはビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、cSは共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック、Xはカップ

リング剤残基、 n は1以上の整数である。)で表される。

【0119】

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体におけるビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック/共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの含有比率は2/98~50/50であることが好ましい。該比率が過小であると熱可塑性樹脂組成物の弾性が低く、高弾性が得られない場合があり、一方該比率が過大であると熱可塑性樹脂組成物の柔軟性が劣る場合がある。

【0120】

(iii)を得るには、たとえば、一般に有機溶媒中で、有機リチウム化合物等の重合開始剤を用いて、まずブロックcH又はブロックcSを重合し、続いてブロックcS又はブロックcHを重合すればよい。ブロックcHあるいはブロックcSのどちらを先に重合してもよい。またこれらの操作を繰り返すことで、(cH-cS) n ブロック共重合体(n は1以上の整数である。)を得ることもできる。また、有機溶媒中で、有機リチウム化合物等の重合開始剤を用いて、ブロックcHを重合し、続いてブロックcSを重合し、更にブロックcHを重合することで、cH-cS-cHブロック共重合体を得ることができる。これらの操作を繰り返すことで、(cH-cS) n -cSブロック共重合体(n は1以上の整数である。)を得ることもできる。このようにして得られる(cH-cS) n ブロック共重合体に、カップリング剤を添加することにより、(cH-cS) n -Xブロック共重合体(Xはカップリング剤残基、 n は1以上の整数である。)を得ることもできる。カップリング剤としては、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロシラン、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブromoエタン、1,4-クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化アミノ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどをあげることができる。なお、(iii)のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体としては、該当する市販品を用いるこ

ともできる。

【0121】

(iv)は、上記(iii)の水素添加物である。(iv)を得るには、たとえば、上記(iii)を、不活性溶媒中に溶解し、20～150℃、1～100 kg/cm²Gの加圧水素下で水素化触媒の存在下で水素添加を行えばよい。上記(iii)中の共役ジエン化合物の水素添加率は、水素化触媒、水素化合物の添加量、又は水素添加反応時における水素圧力、反応時間を変えることにより調節される。なお、(iv)の、上記(iii)の水素添加物としては、該当する市販品を用いることもできる。

【0122】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が、柔軟性及び機械的強度に優れる性能を要求される場合には、(i)1～98重量%、(ii)1～98重量%及び(iii)及び/又は(iv)1～98重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。更には(i)5～90重量%、(ii)5～90重量%及び(iii)及び/又は(iv)を5～90重量%含有することが好ましい。

【0123】

(v)はJISK 6251に準拠して測定した引張切断時強さが2.1MPa以上であるエチレン系重合体である。(v)の具体例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン及びエチレンを含む共重合体、すなわち、エチレンとプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の α -オレフィン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸やそのモノエステル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸のビニルエステル及びそのアイオノマーから選ばれた1つ又は、2つ以上のコモノマーとの共重合体又は多元共重合体が例示できる。これらの重合体又は、共重合

体は2つ以上の混合物でも良い。更に、(v)は好ましくは、エチレン含量が80モル%以上のエチレン系重合体である。

【0124】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が、耐低温性に優れる性能を要求される場合には、(i) 1~98重量%、(ii) 1~98重量%及び(V)を1~98重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。更には(i) 5~90重量%、(ii) 5~90重量%及び(V)を5~90重量%含有することが好ましい。

【0125】

本発明の熱可塑性樹脂組成物が、柔軟性、機械的強度及び耐低温性に優れる性能を要求される場合には、(i) 1~97重量%、(ii) 1~97重量%、(iii) 及び/又は(iv) 1~97重量%及び(v)を1~97重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。更には(i) 5~85重量%、(ii) 5~85重量%、(iii) 及び/又は(iv)を5~85重量%及び(v)を5~85重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。

【0126】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必須の成分である(i)及び(ii)に加えて、必要に応じて(ii)以外のゴム成分、たとえば、天然ゴム、ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、ポリアクリロニトリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、部分水添アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、シリコンゴム、ウレタンゴム、イソブチレン-イソブレン共重合体ゴム、ハロゲン化イソブチレン-イソブレン共重合体ゴム等を適宜配合することができる。

【0127】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて、従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化物架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋などの架橋を行うこともできる。架橋剤としては、ゴムの加硫に一般的に用いられている架橋剤を用いることができ、硫黄、フェノール樹脂、金属酸化物、金属水酸化物、金属

塩化物、p-キノンジオキシム又はビスマレイミド系の架橋剤などを例示することができる。架橋剤は単独でも使用できるが、架橋速度を調節するために、架橋促進剤を併用してもよい。架橋促進剤としては、鉛丹、ジベンゾチアゾイルサルファイドなどの酸化剤を用いることができる。また分散剤として酸化亜鉛のような金属酸化物やステアリン酸などを併用してもよい。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウムなどが用いられ、好ましくは酸化亜鉛又は酸化マグネシウムである。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、架橋剤の存在下で動的架橋して架橋物を得ることができる。

【0128】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、付加成分として、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種安定剤を適宜配合することができる。また、帯電防止剤、スリップ剤、内部剥離剤、着色剤、分散剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤などの添加剤を適宜配合することができる。

【0129】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、付加成分として、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウィスカー、タルク、アラミド繊維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等の充填剤、ナフテン油、パラフィン系鉱物油等の鉱物油系軟化剤等を適宜配合することができる。

【0130】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、付加成分として、難燃剤を適宜配合することができる。難燃剤の具体例としては、アンチモン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、グアニジン系難燃剤、ジルコニウム系難燃剤等の無機化合物、ポリリン酸アンモニウム、エチレンビストリス（2-シアノエチル）ホスフォニウムクロリド、トリス（トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（3-ヒドロキシプロピル）ホスフィンオキシド等のりん酸エステル及びりん化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、パークロロシクロペンタデカン等の塩素系難燃剤、ヘキサブロモベンゼン、エチレンビスジブロモノルボルナンジカルボキシイミド

、エチレンビステトラブロモフタルイミド、テトラブロモビスフェノールA誘導体、テトラブロモビスフェノールS、テトラブロモジペンタエリスリトール等の臭素系難燃剤及びそれらの混合物を例示することができる。

【0131】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、付加成分として発泡剤を配合し、スポンジ製品を提供することができる。発泡剤の具体例としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等の幹発泡剤、N、N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物、アゾカルボナミド、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゼンスルフォニルヒドラジン、p、p'-オキシビス（ベンゼンスルフォニルヒドラジド）、トルエンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド誘導体等のスルフォニルヒドラジド等が例示できる。また発泡加工には適宜発泡助材を用いることができる。発泡助材の具体例としては、サリチル酸、尿素及びその化合物等を例示することができる。

【0132】

本発明に熱可塑性樹脂組成物には、高周波加工助材として、極性ポリマーを添加することができる。極性ポリマーの具体例としては、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸やそのモノエステル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸のビニルエステル及びそのアイオノマーから選ばれた1つ又は、2つ以上のモノマーとの共重合体又は、多元共重合体が例示できる。

【0133】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必須の成分である(i)及び(ii)に加えて、必要に応じて他の樹脂成分たとえば、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クロマン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、スチレン系樹脂及びイソブレン系樹脂などを適宜配合することができる。ロジン系樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン、部分及び完全水添ロジン、これら各種ロジンのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル、エチレングリコール

エステル、メチルエステルなどのエステル化物、更には、不均化、フマル化、ライム化あるいはこれらを適宜組み合わせたロジン誘導体があげられる。ポリテルペン系樹脂としては、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテンなどの環状テルペンの単独重合体あるいは共重合体及び上記の各種のテルペンとフェノール、ビスフェノールなどのフェノール系化合物との共重合体である α -ピネン-フェノール樹脂、ジペンテン-フェノール樹脂、テルペン-ビスフェノール樹脂などのテルペン-フェノール系樹脂、更には上記各種テルペンと芳香族モノマーとの共重合体である芳香族変性テルペン樹脂があげられる。合成石油樹脂としては、ナフサ分解油の C_5 留分、 $C_6 \sim C_{11}$ 留分及びその他オレフィン系留分の単独重合体あるいは共重合体及びこれら重合体の水添物である脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、脂肪族-脂環族共重合樹脂などがあげられる。

【0134】

更に、上記の各種のナフサ分解油と前記の各種テルペンとの共重合体やその水添物である共重合系石油樹脂などもあげられる。ここでナフサ分解油の C_5 留分としては、イソブレン、シクロペンタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテンなどのメチルブテン類、1-ペンテン、2-ペンテンなどのペンテン類、ジシクロペンタジエンなどが好ましく、 $C_6 \sim C_{11}$ 留分としてはインデン、スチレン、*o*-, *m*-, *p*-ビニルトルエン、 α -, β -メチルスチレンなどのメチルスチレン類、メチルインデン、エチルインデン、ビニルキシレン、プロベニルベンゼンなどが好ましく、その他オレフィン系留分としてはブテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ブタジエン、オクタジエンなどが好ましい。

【0135】

フェノール系樹脂としては、アルキルフェノール樹脂、アルキルフェノールとアセチレンとの縮合によるアルキルフェノール-アセチレン樹脂及びこれらの変性物があげられる。ここで、これらフェノール系樹脂としては、フェノールを酸触媒でメチロール化したノボラック型樹脂、アルカリ触媒でメチロール化したレゾール型樹脂のいずれであってもよい。

【0136】

キシレン系樹脂としては、m-キシレンとホルムアルデヒドから成るキシレン-ホルムアルデヒド樹脂、これに第3成分を添加、反応させた変性樹脂などがあげられる。

【0137】

スチレン系樹脂としては、スチレンの低分子量品、 α -メチルスチレンとビニルトルエンとの共重合樹脂、スチレンとアクリロニトリルとインデンとの共重合樹脂などがあげられる。

【0138】

イソプレン系樹脂としては、イソプレンの二量化物である C_{10} 脂環式化合物と C_{10} 鎖状化合物を共重合して得られる樹脂などがあげられる。

上記各種粘着性付与樹脂のなかで、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂などが好ましく、これらのなかで、脂肪族及び／又は脂環族構造を有するものが、得られるオレフィン系（共）重合体組成物を用いて成形した成形品の透明性の点からより好ましい。ここで脂肪族及び／又は脂環族構造を有する粘着性付与樹脂として特に好ましいものとして、ロジン系樹脂では部分及び完全水添ロジンとそれらの誘導体、ポリテルペン系樹脂では環状テルペンの単独重合体あるいは共重合体、合成石油樹脂では脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、脂肪族-脂環族共重合樹脂、ナフサ分解油と各種テルペンとの共重合体の水添物があげられる。これらの樹脂成分は単独で、あるいは2種以上を混合して用いられる。なお、樹脂成分としては、該当する市販品を使用することができる。

【0139】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる層を含んで構成される層を少なくとも1層有する、2層以上の多層積層体として使用することができる。かかる積層体としては、各層を構成する材料が相互に同じかでも、異なってもかまわなく、かかる各層を構成する材料としては、本発明の熱可塑性樹脂組成物の他の公知の各種樹脂、ゴム、その他の成分から選択することが可能である。かかる材料のうちの（カ）熱可塑性樹脂としては、各種エチレン系樹脂、各種ポリプロピレン系樹脂、各種ポリブテン系樹脂、各種ポリメチルペンテン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エチレンとアクリル酸系モノマーとの共

重合体樹脂、エチレンと酢酸ビニル系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンとメタクリル酸系モノマーとの共重合体樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、等々から選択して用いることができ、(キ)としては、本発明のゴム以外の各種ゴム成分が例示され、例えば、エチレン/ α -オレフィン系共重合体ゴムエチレン/ α -オレフィン/ポリエン系共重合体ゴム、スチレン系ゴム、水添スチレン系ゴム、ジエン系ゴム、公知の架橋性ゴムが例示され、(ク)その他の成分としては、織布、不織布等から選ばれる材料、各種安定剤、各種添加剤、充填剤、鉱物油系軟化剤、難燃剤、高周波加工助材、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クロマン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、及びイソプレン系樹脂等が挙げられ、これらを適宜配合することができる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む各種の材料は、従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化化物架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋などの架橋を行ったものや、発泡剤を配合し、スポンジ製品としたものであってもよい。なお、多層体の層間には必要に応じて接着性付与の為の接着剤を挿入してもよい。

【0140】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を得る方法として、上記で説明した各成分を、通常の混練り装置、たとえばラバーミル、ブラペンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り装置としては、密閉式及び開放式のいずれの装置であってもよいが、不活性ガスによって置換できる密閉式タイプの装置が好ましい。混練り温度は、混合された構成成分のすべてが溶融する温度であり、通常160～250℃とされ、好ましくは180～240℃とされる。混練り時間は、混合された構成成分の種類、量及び混練り装置の種類に依存するため一概に論じられないが、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練り装置を使用する場合には、通常、約3～10分程度とされる。なお、混練り工程においては、各構成成分を一括して混練りしてもよく、また一部の構成成分を混練りした後、残部の構成成分を添加して混練りを継続する多段分割混練り法を採用することもできる。

【0141】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、移送や輸送の点からペレット性状であることが好ましい。熱可塑性樹脂組成物のペレット化の方法としては、既知の技術を例示することができるが、たとえば、(i) 熱可塑性樹脂と (ii) オレフィン系 (共) 重合体を均一に熔融混合し押出機にて押出した後、ホットカットやストランドカットすることで、球状、円柱状、レンズ状のペレットが得られる。この場合、カットは水中、空気中などの気流中いずれで実施してもよい。また、ストランド外層と内層を別のポリマーで構成することができる装置を持った装置を使用すれば、外層に (i) 熱可塑性樹脂、内層に (ii) オレフィン系 (共) 重合体を配する二重構造のストランドをカットが可能となり、互着性の低いペレットを供給できる点で効果的である。また、(i) 熱可塑性樹脂と (ii) オレフィン系 (共) 重合体を均一に熔融混合した後、ロール等でシート状に成形しシートベレタイズ機を使用することで、立方体状のペレットが得られる。大きさとしては、ペレットの最長部分の長さが 3 cm 以下が好ましい。これを超える大きさのペレットの場合、計量誤差が大きくなる場合がある。

【0142】

本発明の熱可塑性樹脂組成物からなるペレットは、その表面に、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、ステアリン酸及びポリオレフィンパウダーのうちの一種類又は二種類以上が打粉さえているものであることが、ペレットの互着によるブリッジ現象の抑制の観点から好ましい場合がある。打粉量はペレットのサイズや形状に応じて必要量添加すればよいが、通常熱可塑性樹脂組成物ペレットに対して、0.05～3重量部添加することが好ましい。添加量が少なすぎると、互着を抑える効果が低く、多すぎると、物性低下及び製造コスト上昇の原因となる。

【0143】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、押出成形、異型押出成形、多色押出成形、被覆（芯入）押出成形、射出成形、圧縮成形、発泡成形、中空成形、粉末成形、方レンダー成形、練加工、インフレーション等の公知の方法によって、パイプ、継手等の各種成形品や、フィルム、シート、ホース、チューブ等に一次加工される。たとえば、粉末成形法の例としてはスラッシュ成形法、流動浸せき法、静電塗

装法、粉末溶射法、粉末回転成形法等があげられる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品は、塗装、蒸着等の公知の表面処理を施すことができる。また、上記の一次加工品は、更に曲げ、切断、裁断、切削、打抜、絞り、彫刻、プレス加工、ホットスタンピング、高周波加工、超音波加工、ラミネート、縫製／巻縫／手編、真空成形、圧空成形、接着、溶接、植毛、ライニング加工、スリット加工、印刷等を経て製品化することができる。

【0144】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その優れた特徴を利用して、車両部品、電気・電子機器部品、電線、建築材料、農・水産・園芸用品、化学産業用品、土木資材、産業・工業資材、家具、文房具、日用・雑貨用品、衣服、容器・包装用品、玩具、レジャー用品、医療用品等の用途に用いることができる。車両部品としては、たとえば、インパネ、ドア、ピラー、エアバッグカバー等の自動車内装表皮、オーバーフェンダー、クラウディングパネル、ルーフレール、サイドモール等の自動車外装部品、自転車部品等があげられる。電気・電子機器部品としては、たとえば、電気・機部品、電子部品、弱電部品、家電部材、冷蔵庫用品、照明器具、電気用各種カバー等があげられる。電線としては、プラスチックケーブル、絶縁電線、電線保護材等があげられる。建築材料としては、たとえば、リブ、巾木、パネル、ターポリン等の壁・天井材用途、波板、樅、屋根下地材等の屋根材用途、敷居材、タイル等の床部材用途、目地、目地棒、防水シート等の防水用途、ダクト、ケーブルダクト、ブレハブ部材、浄化槽等の設備・装置部品用途、建築用エッジ、建築用ガスケット、カーペット抑え、アングル、ルーバー等の構造・造作材用途、ジョイナー、養生シート等の工業資材用途があげられる。農・水産・園芸用品としては、たとえば、農業用ハウス用途等があげられる。産業・工業用資材としては、たとえば、機械カバー、機械部品、パッキング、ガスケット、フランジ、レザー帆布、ボルト、ナット、バルブ、金属保護用フィルム等があげられる。家具としては、たとえば、キャビネット、スツール、ソファ、マット、カーテン、テーブルクロス等があげられる。文房具としては、カードケース、筆記具ケース、アクセサリ、キーケース、キャッシュカードケース、ステッカー、ラベル、ブックカバー、ノートカバー、バインダー、手帳、表紙、ファ

イル、カード、定期類、下敷き、ホルダー、マガジントレー、アルバム、テンプレート、筆記具軸等があげられる。日用・雑貨用品としては、たとえば、風呂蓋、すのこ、バケツ、洋服カバー、布団ケース、洋傘、傘カバー、すだれ、裁縫用具、棚板、棚受け、額縁、エプロン、トレー、テープ、紐、ベルト類、靴、等があげられる。衣服としては、レインコート、合羽、雨具シート、子供レザークート、靴、シューズカバー、履き物、手袋、スキーウェア、帽子、帽子用副資材等があげられる。容器・包装用品としては、たとえば、食品容器、衣料包装品、梱包・包装資材、化粧品瓶、化粧品容器、薬品瓶、食品瓶、理化学瓶、洗剤瓶、コンテナ、キャップ、フードバック、積層フィルム、工業用シュリンクフィルム、業務用ラップフィルム等があげられる。医療用品としては、たとえば、輸液バック、連続携帯式腹膜透析バック、血液バック等があげられる。

【0145】

【実施例】

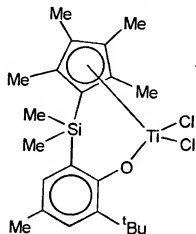
以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、これらは例示のためのものであり、本発明を限定するものではない。

【1】オレフィン系（共）重合体の合成

実施例 1

拌羽根を備えた 100 L の SUS 製重合器を用いて連続的にエチレン、プロピレン、1-ブテン、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）の共重合を行った。すなわち、重合器下部から重合溶媒としてヘキサンを 8.3 L/時間、エチレン 2.0 Kg/時間、プロピレン 8.3 Kg/時間、1-ブテン 12.7 Kg/時間、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）6.3 Kg/時間の速度で連続的に供給する。一方、重合器上部から重合器中の重合液が 100 L となるように連続的に重合液を抜き出す。触媒としてジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、トリフェニルメチルテトラギス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリイソブチルアルミニウム（以後 TIBA と略記）をそれぞれ 0.092 g/時間、2.755 g/時間、5.251 g/時間の速度で重合器下部から重合器中に連続的に供給した。また、分子量調節を水素により行った。共

重合反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷却水を循環させることで 50℃ で行った。重合器から抜き出した重合液に少量のエタノールを添加して重合反応を停止させ、脱モノマー、水洗浄後、大量の水中でスチームにより溶媒を除去して共重合体を取り出し、80℃ で昼夜減圧乾燥した。以上の操作により、エチレン-プロピレン-1-ブテン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合が 2.39 Kg/時間の速度で行われた。



ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド

【0146】

〔2〕オレフィン系 (共) 重合体の分析

(1) IR測定

実施例 1 で得られた共重合体を IR で分析したところ、 720 cm^{-1} にエチレンのメチレン横ゆれ振動、 1154 cm^{-1} にプロピレンのメチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動、 770 cm^{-1} に 1-ブテンのエチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動が観察され、各モノマー成分が共重合していることが確認された。

(2) 極限粘度 $[\eta]$

135℃ テトラリン中でウベローデ粘度計を用いて行った。サンプルは 300 mg を 100 ml テトラリンに溶解し、 3 mg/ml の溶液を調整した。更に当該溶液を 1/2、1/3、1/5 に希釈し、それぞれを 135℃ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) の恒温油槽中で測定した。それぞれの濃度で 3 回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いた。

(3) 分子量分布測定

分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法 (Waters 社製、150C/GPC装置) により行った。溶出温度は140℃、使用カラムは昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン (東ソー社製、分子量68-8, 400, 000) を用いた。得られたポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、更にこの比 (Mw/Mn) を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlの σ -ジクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400 μ lをインジェクションした。溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出した。

(4) 示差走査熱量計 (DSC) 測定

示差走査熱量計 (セイコー電子工業社製DSC220C) を用いて、昇温及び恒温過程のいずれも10℃/分の速度で測定を行った。

(5) 5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) 含量の測定

オレフィン系 (共) 重合体を熱プレスして厚み0.5mmのフィルム状に成形し、ついで赤外分光計を用いて、5-エチリデン-2-ノルボルネン由来の (波数1650 cm^{-1}) ピーク透過度を求め、オレフィン系 (共) 重合体中の5-エチリデン-2-ノルボルネン含量を算出した。

[0147]

[3] 熱可塑性樹脂組成物の評価

表2、表3に示す配合を、ブラベンダー社製プラスチコーダーPLV151型を用いて、温度200℃、スクリー回転数10rpmで2分間予備混練を行った後、80rpmで10分間混練を行った。該組成物をJIS K 6758に準拠してプレス成形を行ない、シートを作成した。

実施例に記した熱可塑性樹脂組成物の諸特性は次の方法により測定した。

(1) 引張試験: JIS K 6251

試験片形状 ダンベル状3号型

引張速度 200mm/min

試験片の数 3個

引張切断伸びEB (%)は、イレギュラーな低伸び切断の結果を割愛する為、測定結果の中央値の80%以下の引張切断伸びを示す結果を割愛し、残りの測定結果を相加平均して求められる数値を用いた。

(2) ヘーズ: JIS K7105 1mm厚プレスシートについて測定を行った。

(3) 耐熱試験: 試験温度110℃、試験時間100時間とした以外は、JIS K6301「6. 老化試験」の空気加熱老化試験(6. 3)に準拠して実施した。試験片は試験機槽中に吊るして加熱し、この時、吊るされた試験片は、互いに接触しあったり、試験機槽内の壁のどの部分にも触れたりしないようにした。

硬度: ASTM D2240

(5) 表面性状安定性: (3) 耐熱試験前後のサンプルの表面にべたつきやくもりが発生状態を判定した。

1: べたつきやくもりがある: 判定×

2: くもりがある: 判定△

3: べたつきやくもりが発生しない: 判定○

(6) 難白化性: 1mm厚の成形体を1cm×5cmに切断し、180°に折り曲げたときの白化の程度を目視によって観察し判定した。

1: 白化する: 判定×

2: 白化が認められない: 判定○

【0148】

[4] 計算

本発明のオレフィン系共重合体とポリプロピレン系樹脂をブレンドして得られた実施例2~7の熱可塑性樹脂組成物及び、実施例8に示すポリプロピレン樹脂の引張切断伸びEB (%)と樹脂組成物中のオレフィン系共重合体の重量分率(Pa)の関係を曲線回帰したところ、下記の5次回帰式が得られた。寄与率(R²)は0.9997であった。

$$EB = 82108 \times Pa^5 - 128621 \times Pa^4 + 78018 \times Pa^3 - 23605 \times Pa^2 + 3754.3 \times Pa + 539.94 \quad \dots (式5)$$

(式5)をPa=0.20~0.60の領域及び、Pa=0.30~0.50の

領域で最少二乗法を用いて直線回帰して重相関係数 $R[2/6]$ 及び $R[3/5]$ 、勾配 $S[2/6]$ 及び勾配 $S[3/5]$ を求めた。なお、直線回帰には、 P_a として、 $P_a = 0.20 \sim 0.60$ の場合は 0.20 と 0.60 を含む 0.01 刻みの数値を (eq 5) に代入して得られた 41 ポイントの関係をを用い、 $P_a = 0.30 \sim 0.50$ の場合は 0.30 と 0.50 を含む 0.01 刻みの数値を (式 5) に代入して得られた 21 ポイントの関係をを用いた。

重相関係数 $R[2/6]$ 及び $R[3/5]$ は以下の値となり、(式 1) の関係を充足した。

$$R[2/6] = 0.4804$$

$$R[3/5] = 0.8993$$

$$R[3/5] - R[2/6] = 0.4189$$

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad \dots \text{(式 1)}$$

勾配 $S[2/6]$ 及び $S[3/5]$ は以下の値となり、(式 2)、(式 3) の関係を充足した。

$$S[2/6] = 54.29$$

$$S[2/6] \geq -800 \quad \dots \text{(式 2)}$$

$$S[2/6] = -70.32$$

$$S[3/5] - S[2/6] = -124.61$$

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -50 \quad \dots \text{(式 3)}$$

【0149】

結果から次のことがわかる。本発明のオレフィン系 (共) 重合体を用いて得られた熱可塑性樹脂組成物は、硬度が低く、折れ白化性が認められず、透明性の高い材料であり、かつ耐熱試験後に表面性状の悪化が認められない材料であることが確認された。

【0150】

【表 1】

		実施例 1
		Run-1
重合温度	℃	50
エチレン	Kg/h	2.0
プロピレン	Kg/h	8.3
1-ブテン	Kg/h	12.7
* 1 E N B	Kg/h	6.3
* 2 (f)	g/h	5.251
* 3 (g)	g/h	2.755
* 4 (h)	g/h	0.092
E N B 含量	ヨウ素価	28
結晶融点	℃	なし
結晶融解熱量	mj/mg	なし
結晶化温度	℃	なし
結晶化熱量	mj/mg	なし
極限粘度 [η]	dl/g	1.0
GPC Mw/Mn		2.2
引張(JIS K 6251)		
切断時強さ	MPa	0.02

* 1 E N B : 5-エチリデン-2-ノルボルネン

* 2 (f) : トリイソプチルアルミニウム

* 3 (g) : トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

* 4 (h) : ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド

【0151】

【表 2】

		実施例			
		2	3	4	5
Run-1	wt%	20	30	40	50
PP-1	wt%	80	70	60	50
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50
引張 (JIS K 6251)					
切断時伸び (EB)	%	790	810	800	800
表面性状安定性					
耐熱試験前		-	-	-	○
耐熱試験後		-	-	-	○
ヘーズ (1mm厚)	%	-	-	-	30.7
硬度 (ショアーD)		-	-	-	42.7
難白化性		-	-	-	○

P-2: 230℃、2.16kg 荷重のMIが0.88 (g/10min) であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%であるブ
ロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

【0152】

【表 3】

		実施例		
		6	7	8
Run-1	wt%	60	70	0
PP-1	wt%	40	30	100
Pa		0.60	0.70	0.00
引張 (JIS K 6251)				
切断時伸び (EB)	%	860	1280	540
表面性状安定性				
耐熱試験前		-	○	○
耐熱試験後		-	○	○
ヘーズ (1 mm厚)	%	-	35.7	56.9
硬度 (ショア D)		-	20.7	63.1
難白化性		-	○	×

P-2: 230℃、2.16kg 荷重のMIが0.88 (g/10min)であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%であるプロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

【0153】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性及び表面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性、透明性、難白化性、耐傷つき性及び表面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (1) J I S K 6251 に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 M P a 以下であり、かつ

(2) 20℃キシレン可溶成分が 20 w t % 以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に、得られる樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) が、下記関係式 (式 1)、(式 2) を充足することを特徴とする、オレフィン系 (共) 重合体

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad \cdots \text{(式 1)}$$

$$S[2/6] \geq -800 \quad \cdots \text{(式 2)}$$

(R[3/5]、R[2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) (J I S K 6251 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率 P a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P a = 0.30 \sim 0.50$ 、 $P a = 0.20 \sim 0.60$ ($P a$ は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。S[2/6] は、 $P a = 0.20 \sim 0.60$ の区間領域において、上記の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。尚、上記の重回帰式は、少なくとも、 $P a = 0.00$ 、 0.20 、 0.30 、 0.40 、 0.50 、 0.60 、 0.70 の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 $P a$ 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

10/031333

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月10日

RECD 14 SEP 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第351407号

出 願 人

Applicant (s):

住友化学工業株式会社

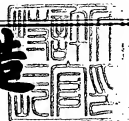
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3054960

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P150965
 【提出日】 平成11年12月10日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C09J 7/00
 【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 小川 敦子

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 常法寺 博文

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 穂積 英威

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基材シート又はフィルム、及び粘着シート又はフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した引張切断時強さが 2. 0 M P a 以下であり、かつ

(2) 20℃キシレン可溶成分が 20 重量%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に得られる樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) が、下記関係式(式 1) を充足するオレフィン系(共) 重合体を含有する基材シート又はフィルム。

$$S [2/6] \geq -800 \quad (式 1)$$

(S [2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) (J I S K 6 2 5 1 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系(共) 重合体の含有重量分率 P a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の P a = 0. 20 ~ 0. 60 (P a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系(共) 重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線(式) の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、P a = 0. 00、0. 20、0. 30、0. 40、0. 50、0. 60、0. 70 の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 P a 値が、相互に 0. 10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

【請求項 2】 (2) 20℃キシレン可溶成分が 20 重量%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に得られる樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) が、下記関係式(式 2) を充足するオレフィン系(共) 重合体を含有する請求項 1 記載の基材シート又はフィルム。

$$R [3/5] - R [2/6] \geq 0. 15 \quad (式 2)$$

(R [3/5]、R [2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) (J I S K 6 2 5 1 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系(共) 重合体の含有重量分率 P a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の P a = 0. 30 ~ 0. 50、P a = 0. 20 ~ 0. 6

0 (Pa は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、Pa = 0.00、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 Pa 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

【請求項 3】 (i) 熱可塑性樹脂及び(ii)請求項 1 記載のオレフィン系 (共) 重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物からなる基材シート又はフィルム。

【請求項 4】 請求項 1～3 記載のうちの一の基材シート又はフィルムの少なくとも一つの面に粘着剤層を設けてなる粘着シート又はフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基材シート又はフィルム、及び該基材シート又はフィルムを必須として構成される粘着シート又はフィルムに関する。詳しくは、ステンレスやアルミ板、化粧合板、銅板、樹脂板、ガラス、建築資材、並びに家電製品、精密機械、自動車等の保管や輸送時の傷付きや汚れの防止、曲げ加工やプレス加工の二次加工工程時における傷付き防止を目的とした表面保護フィルム、及び包装梱包時の固定や結束用のテープ等を構成するのに好適に使用可能な基材シート又はフィルム、更には該基材シート又はフィルムと、粘着剤層から構成される粘着シート又はフィルムに関するものであり、より詳しくは、柔軟性と耐熱性と耐候性のバランス、及び表面性状安定性、透明性、耐応力白化性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できる特定の重合体を必須として構成される新規な基材シート又はフィルム、及びそれを用いた粘着シート又はフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、粘着シート又はフィルムは、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等を基材フィルムとし、アクリル系、ゴム系等を主成分とする粘着剤層から構成され、建築資材やステンレス、アルミ板、家電製品、精密機械、自動車等

の保管や輸送時の傷付きや汚れの防止、曲げ加工やプレス加工等の二次加工工程時における傷付きを防止するための表面保護フィルム、及び包装梱包時の固定や結束用のテープとして多用されている。しかしながら、塩化ビニル樹脂を基材とする粘着フィルムは、柔軟性、耐熱性、耐傷付き性、透明性等の性能に優れているが、近年の環境問題に対する材料要求の中で、非塩素系材料への転換要求が高まっている。一方非塩素系材料としては、従来から、ポリエチレンやポリプロピレンを基材とする粘着フィルムも一部使用されているものの、例えば、被着体への密接着性や加工時の延伸性等の高度な柔軟性を要求される用途においては、十分満足できるものとは言い難かった。一方、かかる状況を受けて、柔軟性の付与を目的として、柔軟性の優れたエチレン- α -オレフィン共重合体をポリエチレンやポリプロピレンへ添加する試みもされているが、柔軟性を上げるために該エチレン- α -オレフィン共重合体を過剰に添加すると、耐熱性が大きく損なわれたり、表面べたつきが生じるという問題点が存在する。又、これらの他に、オレフィン系ポリマーを使った非塩素系材料の例として、ポリプロピレンにスチレン系ブロック共重合体をブレンドした材料においては、塩化ビニル樹脂に比べて、柔軟性が不十分であるほか、また、スチレンブロックユニットを大量に含有するため、使用条件すなわち屋外暴露時の耐候性、とりわけ紫外線安定性が必ずしも十分ではないため、野外で使用した場合の物性低下が問題となる場合がある。

【0003】

かかる状況において、本発明者らは、ある特定の新規なオレフィン系（共）重合体及び、該オレフィン系（共）重合体を用いた熱可塑性樹脂組成物を用いることにより、これらの課題が解決されされることを見出し、本発明に至った。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、柔軟性と耐熱性と耐候性のバランス、及び表面性状安定性、透明性、耐応力白化性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できる特定の重合体を必須として構成される新規な基材シート又はフィルム、及びそれを用いた粘着シート又はフィルムを提供する点に関するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のうち第一の発明は、

(1) J I S K 6251 に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 MPa 以下であり、かつ

(2) 20℃キシレン可溶成分が 20 重量%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に得られる樹脂組成物の引張切断時伸び EB (%) が、下記関係式

(式 1) を充足するオレフィン系 (共) 重合体を含有する基材シート又はフィルムに係るものである。

$$S[2/6] \geq -800 \quad (\text{式 1})$$

(S[2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び EB (%) (J I S K 6251 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率 P a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P a = 0.20 \sim 0.60$ (P a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、 $P a = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$ の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 P a 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

また、本発明のうち第二の発明は、上記の基材シート又はフィルムをの少なくともとも一つの面に粘着剤層を設けてなる粘着シート又はフィルムに係るものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

後述の観点から、本発明で使用されるオレフィン系 (共) 重合体は、J I S K 6251 に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 MPa 以下のオレフィン系 (共) 重合体であり、好ましくは、1.8 MPa 以下、更に好ましくは 1.6 MPa 以下、更に好ましくは 1.4 MPa 以下、更に好ましくは 1.2 MPa 以下、更に好ましくは 1.0 MPa 以下、特に好ましくは 0.8 MPa 以下であ

る。該範囲を外れると、得られるオレフィン系（共）重合体及び、該オレフィン系（共）重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の基材シート又はフィルムの柔軟性と耐熱性と耐候性のバランスに劣る。

【0007】

更に、同じく後述の観点からは、式（1）において、好ましくは、

$$S[2/6] \geq -800$$

より好ましくは、

$$S[2/6] \geq -200$$

特に好ましくは、

$$S[2/6] \geq -100$$

最も好ましくは、

$$S[2/6] \geq -50$$

である。

【0008】

本発明で使用されるオレフィン系（共）重合体が（式1）の関係を充足しない場合、得られるオレフィン系（共）重合体及び、該オレフィン系（共）重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の基材シート又はフィルムの柔軟性と耐熱性と耐候性のバランス、及び表面性状安定性、透明性、耐応力白化性が劣る。

【0009】

なお、樹脂組成物の引張切断時伸びEB（%）（JIS K 6251に準拠）を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共）重合体の含有重量分率Paを横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式は、オレフィン系（共）重合体の含有重量分率Paが0.00、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70の各ブレンド組成点におけるデータをを用いて計算されることが好ましい。

【0010】

JIS K 6251に準拠して得られた、樹脂組成物の引張切断時伸びEB（%）は、たとえば試験片形状をダンベル状3号型とし、引張速度200mm/minの引張速度で測定することができる。また試験片の数は3個とし、相加平均

値を測定結果として使用することができる。但し、より精度の高い測定結果を得る為には、試験片の数は好ましくは5個以上、より好ましくは7個以上更に好ましくは9個以上であり、得られた引張切断伸び値を相加平均して結果として用いることができる。また、イレギュラーな低伸び切断の結果を割愛する為には、測定結果の中央値または、中央をはさむ2個の平均値の80%以下の引張切断伸びを示す結果を割愛し、残りの測定結果を相加平均して求められる結果を用いることが好ましい。

【0011】

また、オレフィン系（共）重合体と、20℃キシレン可溶成分が20重量%以下のポリプロピレン系樹脂とのブレンドは、各成分を、通常の混練り装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り温度は、混合された成分のすべてが溶解する温度であり、通常160～250℃とされ、好ましくは180～240℃とされる。得られた樹脂組成物は、JIS K 6758に準拠した方法で、所定の厚さにプレス成形し、引張試験のサンプルとする。

【0012】

なお、上記の5次の重回帰式は、たとえば、「化学者及び化学技術者のための統計的方法（第2版）」（（株）東京化学同人発行）6・3及び6・4に示される方法で算出することができる。また、最少二乗法を用いて直線回帰して得られる重相関係数R及び、勾配Sは、たとえば、「化学者及び化学技術者のための統計的方法（第2版）」（（株）東京化学同人発行）6・3及び6・4に示される方法で算出することができる。

【0013】

本発明で使用されるオレフィン系（共）重合体においては、同じく、樹脂組成物の表面性状安定性の観点からは、上記の関係に加えて、下記（式2）の関係を満足することが更に好ましい。

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad (\text{式2})$$

(R[3/5]、R[2/6]は、樹脂組成物の引張切断時伸びEB(%) (JIS K 6251に準拠)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系（共

）重合体の含有重量分率 P_a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P_a = 0.30 \sim 0.50$ 、 $P_a = 0.20 \sim 0.60$ (P_a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、 $P_a = 0.00$ 、 0.20 、 0.30 、 0.40 、 0.50 、 0.60 、 0.70 の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 P_a 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

【0014】

かかる関係において、

好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.20$$

より好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.25$$

更に好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.30$$

特に好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.35$$

もっとも好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.40$$

である。

【0015】

本発明で使用されるオレフィン系 (共) 重合体が、(式 1) 及び (式 2) の関係を充足しない場合には、得られるオレフィン系 (共) 重合体及び、該オレフィン系 (共) 重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の基材シート又はフィルムの表面性状安定性に劣る場合がある。

【0016】

本発明で使用されるオレフィン系 (共) 重合体においては、同じく、樹脂組成物の表面性状安定性の観点からは、上記の関係に加えて、下記 (式 3) の関係を

満足することが更に好ましい。

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -50 \quad (\text{式} 3)$$

($S[3/5]$ 、 $S[2/6]$ は、樹脂組成物の引張切断時伸び EB (%) (JIS K 6251 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率 P_a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P_a = 0.30 \sim 0.50$ 、 $P_a = 0.20 \sim 0.60$ (P_a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。)

【0017】

かかる関係において、

好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -70$$

より好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -90$$

特に好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -110$$

最も好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -120$$

である。

【0018】

本発明で使用されるオレフィン系 (共) 重合体が、(式 2) 及び (式 3) の関係を充足しない場合には、得られるオレフィン系 (共) 重合体及び、該オレフィン系 (共) 重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の基材シート又はフィルムの表面性状安定性が劣る場合がある。

【0019】

なお、本発明の (2) に記載されている、 20°C キシレン可溶成分が 20 重量 % 以下のポリプロピレン系樹脂におけるポリプロピレン系樹脂 (X) とは、後述の (i-4) として詳述されるポリプロピレン系樹脂から選択され、かつ後述の

下記の要件を満たすポリプロピレンの20℃キシレン可溶成分は以下の。すなわち、200mg程度のボ
0mlに混ぜ、キシレンを沸騰させ
室温にて20分間放冷した後、0℃
せる。その後20℃の恒温水槽中に

成分とキシレン不溶成分をフィルタ
て恒量になるまで乾燥し、キシレン
キシレン可溶成分重量を求めた。キ
分重量の原試料重量に対する百分率

【0020】

また、20℃キシレン可溶成分が
)は、合わせて示差走査熱量計(D
と結晶化熱 ΔH (mj/mg) が下
SCの測定は、JIS K 7121
ば、DSC220C (セイコー電子
ずれも10℃/minの速度で測定

$$-10 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4$$

より好ましくは、

$$-8 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4$$

更に好ましくは、

$$-6 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4$$

である。

【0021】

20℃キシレン可溶成分が20重量

範囲を外れると、オレフィン系(共)
脂組成物の基材シート又はフィルムの

【0022】

次に、20℃キシレン可溶成分が2

(X)としては、アイソタクチック又はシンジオタクチックシーケンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホモタイプやコモノマーを含むランダムタイプが好ましく、より好ましくはコモノマーを含むランダムタイプのポリプロピレン系樹脂である。なお、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法を採用することができ、また、重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

【0023】

20℃キシレン可溶成分が20重量%以下であるポリプロピレン系樹脂(X)を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせる用いるチーグラ-ナッタ型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族~第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合で、プロピレンの単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2~12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いることも可能である。

【0024】

以上のパラメータを充足しない場合、該共重合体から導かれるの基材シート又はフィルムの耐熱後の表面性状が悪化し、実用上の問題が発生する場合がある。

【0025】

次に、本発明の基材シート又はフィルムの柔軟性の点において、上記の特性に加えて下記特性を充足することが好ましい。すなわち、本発明で使用されるオレフィン系(共)重合体はJIS K7203に準拠し測定されたホモポリプロピレン樹脂とブレンドして得られる熱可塑性樹脂組成物の曲げ弾性率(U_a (MPa))が下記式の関係を充足することが好ましい。

$$U_a \leq 1.5 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

より好ましくは、

$$U_a \leq 1.4 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

更に好ましくは、

$$Ua \leq 1.3 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$$

特に好ましくは

$$Ua \leq 1.2 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$$

である。上記範囲を外れると、得られる基材シート又はフィルムの柔軟性、透明性、耐応力白化性が劣る場合がある。なお、上記式において、 Ua はブレンドに用いたホモポリプロピレン樹脂のJIS K 7203に準拠し測定された曲げ弾性率(MPa)を表し、 Ta は熱可塑性樹脂組成物中のホモポリプロピレン樹脂の添加重量部数(重量%)を表す。

【0026】

次に、本発明で使用されるオレフィン系(共)重合体は、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、ポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される2種類以上のモノマー成分を共重合して得られる共重合体、又は、これらのモノマーを用いた単独重合により得られる重合体が、共重合体に相当する構造を有する(共)重合体に関するものであり、かかるオレフィン系(共)重合体を構成するモノマーの具体例としては下記(a)～(d)のモノマーが例示される。

【0027】

(a) α -オレフィン

本発明で使用される、炭素数3～20の α -オレフィンとしては、直鎖状及び分岐状の α -オレフィンが含まれ、たとえば、直鎖状の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン等が例示され、分岐状の α -オレフィンとしては、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2, 2, 4-トリメチル-1-ペンテン等が例示され、好ましくは直鎖状のプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン 等である。

【0028】

(b) ポリエン化合物

本発明において好適に使用されるポリエン化合物としては、二重結合間に単結合を1つ挟んだいわゆる共役ポリエン化合物や、それ以外の非共役ポリエン化合物が含まれる。共役ポリエン化合物としては、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂環族共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族共役ポリエン化合物としては直鎖状脂肪族共役ポリエン化合物及び、分岐状脂肪族共役ポリエン化合物が含まれる。また、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂環族共役ポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を含んでいてもよい。脂肪族共役ポリエン化合物としては、たとえば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジエチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、2-メチル-1, 3-デカジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-オクタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-デカジエン等が例示される。脂環族共役ポリエン化合物としては、たとえば、2-メチル-1, 3-シクロペンタジエン、2-メチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-シクロペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-フルオロ-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロヘキサジエン等が例示される。

【0029】

非共役ポリエン化合物としては、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族非共役ポリエン化合物としては直鎖状脂肪族非共役ポリエン化合物及び分岐状脂肪族非共役ポリエン化合物が含まれる。また、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非

共役ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を含んでいてもよい。脂肪族非共役ポリエン化合物のとしては、たとえば、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、1, 5, 9-デカトリエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-エチル-1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、3, 3-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 4-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘプタジエン、5-エチル-1, 4-ヘプタジエン、5-メチル-1, 5-ヘプタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、5-エチル-1, 5-ヘプタジエン、3-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4, 4-ジメチル-1, 6-ヘプタジエン、4-エチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 4-オクタジエン、4-エチル-1, 4-オクタジエン、5-エチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 5-オクタジエン、5-エチル-1, 5-オクタジエン、6-エチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6-プロピル-1, 6-オクタジエン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 4-ノナジエン、4-エチル-1, 4-ノナジエン、5-エチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 5-ノナジエン、5-エチル-1, 5-ノナジエン、6-エチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-ノナジエン、6-エチル-1, 6-ノナジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 7-ノナジエン、8-メチル-1, 7-ノナジエン、7-エチル-1, 7-ノナジエン、5-メチル-1, 4-デカジエン、5-エチル-1, 4-デカジエン、5-メチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 5-デカジエン、5-エチル-1, 5-デカジエン、6-エチル-1, 5-デカジエン、6-メチ

ル-1, 6-デカジエン、6-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1,
 6-デカジエン、7-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 7-デカ
 ジエン、8-メチル-1, 7-デカジエン、7-エチル-1, 7-デカジエン、
 8-エチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 8-デカジエン、9-メチ
 ル-1, 8-デカジエン、8-エチル-1, 8-デカジエン、6-メチル-1,
 6-ウンデカジエン、9-メチル-1, 8-ウンデカジエン、6, 10-ジメチ
 ル1, 5, 9-ウンデカトリエン、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエ
 ン、4-エチリデン8-メチル-1, 7-ノナジエン、13-エチル-9-メチ
 ル-1, 9, 12-ペンタデカトリエン、5, 9, 13-トリメチル-1, 4,
 8, 12-テトラデカジエン、8, 14, 16-トリメチル-1, 7, 14-ヘ
 キサデカトリエン、4-エチリデン-12-メチル-1, 11-ペンタデカジ
 エン等が例示される。脂環族非共役ポリエン化合物としては、たとえば、ビニルシ
 クロヘキセン、5-ビニル2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネ
 ン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロベニル-2-ノルボルネン
 、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2, 5-
 ノルボルナジエン、2-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、2-エチル-2,
 5-ノルボルナジエン、2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-
 エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-
 -イソプロベニル-2-ノルボルネン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1,
 3-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロペンタン、1, 5-ジビ
 ニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1, 4-ジアリ
 ルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1, 5-ジアリル
 シクロオクタン、1-アリル-4-イソプロベニルシクロヘキサン、1-イソプ
 ロベニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロベニル-3-ビニルシクロ
 ペンタン、メチルテトラヒドリンデン等が例示される。芳香族非共役ポリエン
 化合物としては、たとえば、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロベニルベンゼン
 等があげられる。

【0030】

(c) 環状オレフィン化合物

本発明で使用されるオレフィン系（共）重合体を構成するに使用される、環状オレフィンとしては、たとえば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ

-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシノルボルネンアンハイドレート、

5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアミノノルボルネン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3, 5-ジメチルシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、3, 4

ージメチルシクロヘキセン、3-クロロシクロヘキセン、シクロヘプテン等が例示される。

【0031】

(d) ビニル芳香族化合物

本発明で使用されるオレフィン系（共）重合体を構成するに使用されうるビニル芳香族化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノプロムスチレン、ジプロムスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等が例示される。

【0032】

更に本発明においては、本発明の目的のひとつである基材シート又はフィルムの柔軟性と耐熱性と耐候性のバランス、及び表面性状安定性の達成という観点からは、上記モノマーの中から選択された特定のモノマーの組み合わせからなる重合体を使用する事が好ましく、かかる好ましい重合体の例としては下記（ア）～（テ）の組み合わせがあげられる。

（ア）エチレン 及び、炭素数3～20の α -オレフィンを必須とし、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

（イ）エチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

（ウ）エチレン、プロピレン、及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

（エ）プロピレン、及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られる請求項1記載のオレフィン系共重合体

(オ) エチレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体

(カ) エチレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン及びポリエン化合物からなるオレフィン系共重合体

(キ) エチレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体

(ク) エチレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

(ケ) エチレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

(コ) エチレン、プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体

(サ) エチレン、プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン及びポリエン化合物からなるオレフィン系共重合体

(シ) エチレン、プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体

(ス) エチレン、プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

(セ) エチレン、プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

(ソ) プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィンを共重合して得られるオレフィン系共重合体

(タ) プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン及びポリエン化合物からなるオレフィン系共重合体

(チ) プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体

(ツ) プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

(テ) プロピレン、炭素数 4 ～ 2 0 の α -オレフィン、ポリエン化合物及びビ

ニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

【0033】

これらのうち得られるオレフィン系（共）重合体並びに、それを含んで構成される、熱可塑性樹脂組成物の基材シート又はフィルムの耐寒性という観点からは下記の組み合わせが好ましい。

（イ）エチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体。

エチレン、プロピレン、及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体
これらのうち得られるオレフィン系（共）重合体並びに、それを含んで構成される、熱可塑性樹脂組成物の基材シート又はフィルムの柔軟性及耐熱性のバランスという観点からは下記の組み合わせが好ましい。

（オ）エチレン、炭素数4～20の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体

（コ）エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体

【0034】

次に、本発明で使用されるオレフィン系（共）重合体は、示差走査熱量計（DSC）を用い、JIS K 7122に準拠して測定した場合に、結晶の融解に基づく1 J/g以上のピーク、及び結晶化に基づく1 J/g以上のピークのいずれをも有しないことが好ましい。この条件を満足しない場合は、得られる基材シート又はフィルムの柔軟性、透明性、耐応力白化性に劣る場合がある。示差走査熱量計は、たとえばセイコー電子工業社製 DSC 220Cを用い、昇温及び降温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。

【0035】

更に詳細には、本発明で使用されるオレフィン系（共）重合体のガラス転移温度（T_g）が、好ましくは-10℃以下、より好ましくは-20℃以下、特に好

ましくは -25°C 以下である。

【0036】

本発明で使用されるオレフィン系（共）重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した分子量分布（ M_w/M_n ）が5以下であることが好ましく、より好ましくは4以下であり、更に好ましくは3以下である。分子量分布が広すぎる場合には、基材シート又はフィルムの柔軟性に劣る場合があるほか、低分子量成分のブリードアウトが増加し経時表面性状の悪化をもたらす可能性が高い。

【0037】

分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法（たとえば、Waters社製、 150°C /GPC装置）により行う。溶出温度は 140°C 、使用カラムは、たとえば昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン（たとえば、東ソー社製、分子量68-8, 400, 000）を用いる。得られたポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）、更にこの比（ M_w/M_n ）を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlの σ -ジクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の $400\mu\text{l}$ をインジェクションし、溶出溶媒流速は $1.0\text{ml}/\text{min}$ とし、屈折率検出器にて検出する。

【0038】

次に、本発明で使用されるオレフィン系（共）重合体は、温度 135°C におけるテトラリン溶媒による極限粘度 $[\eta]$ が好ましくは $0.1\sim 10.0\text{dl}/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.2\sim 7.0\text{dl}/\text{g}$ であり、更に好ましくは $0.3\sim 5.0\text{dl}/\text{g}$ である。該極限粘度が低すぎると、得られる基材シート又はフィルムの表面性状安定性に劣る場合がある。また、該極限粘度が高すぎると、得られる基材シート又はフィルムの柔軟性が劣る場合がある。

【0039】

極限粘度 $[\eta]$ の測定は、 135°C テトラリン中でウペローデ粘度計を用いて行う。サンプルは 300mg を 100ml テトラリンに溶解し、 $3\text{mg}/\text{ml}$ の

溶液を調製した。更に当該溶液を1/2、1/3、1/5に希釈し、それぞれを135℃(±0.1℃)の恒温油槽中で測定する。それぞれの濃度で3回繰り返して測定し、得られた値を平均して用いる。

【0040】

次に、本発明で使用するオレフィン系(共)重合体は、公知のチーグラ・ナッタ型触媒又は公知のシングルサイト触媒(メタロセン系等)を用いて製造することができるが、得られる重合体の組成分布の均一性という観点からは、公知のシングルサイト触媒(メタロセン系等)が好ましく、かかるシングルサイト触媒の例としては、たとえば特開昭58-19309号公報、特開昭60-35005号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-268307号公報、特開平9-12790号公報、特開平9-87313号公報、特開平10-508055号公報、特開平11-80233号公報、特表平10-508055号公報、等に記載のメタロセン系触媒、特開平10-316710号公報、特開平11-100394号公報、特開平11-80228号公報、特開平11-80227号公報、特表平10-513489号公報、特開平10-338706号公報、特開平11-71420号公報記載の非メタロセン系の錯体触媒を例示することができるが、これらの中でも、一般的にはメタロセン触媒が使用され、その中でも好適なメタロセン触媒の例としては、シクロペンタジエン形アニオン骨格を少なくとも1個有し、かつ得られる重合体の柔軟性という観点からは、 C_1 対称構造を有する周期表第3族～第12族の遷移金属錯体が好ましい。更に、高分子量の重合体を得るに際してのメタロセン触媒を用いた好適な製造方法の例として、特願平11-206054の方法を例示することができる。

【0041】

~~続いて本発明で使用する新規なオレフィン系(共)重合体と熱可塑性樹脂から導かれる、熱可塑性樹脂組成物について説明する。~~

【0042】

本発明で使用する熱可塑性樹脂組成物は、(i)熱可塑性樹脂、(ii)本

発明で使用されるオレフィン系（共）重合体を必須成分として含んでなる熱可塑性樹脂組成物である。それぞれの使用量は特に制限はないが柔軟性と耐能力白化性という観点からは、熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂／オレフィン系（共）重合体の重量比が $5/95 \sim 95/5$ であることが好ましく、より好ましくは $10/90 \sim 90/10$ 、特に好ましくは $20/80 \sim 90/10$ である。

【0043】

本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物に用いられる成分（i）は、熱可塑性樹脂である。（i）は、公知の各種熱可塑性樹脂から広範に選択することができるが、たとえば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等があげられる。好ましくは（i-1）ポリオレフィン系樹脂である。より好ましくは（i-2）炭素数2以上の脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、更に好ましくは、（i-3）炭素数3以上脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくは、（i-4）ポリプロピレン系樹脂である。

【0044】

（i-4）ポリプロピレン系樹脂としては、アイソタクチック又はシンジオタクチックシーケンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホモタイプやコモノマーを含むランダムタイプ、又は、多段重合によるブロックポリプロピレン等広範な構造のものが使用可能である。なお、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法及び任意にそれらを組み合わせて多段重合を採用することができ、また、重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000～1,000,000に調整される。

【0045】

（i-4）ポリプロピレン系樹脂の結晶性の指標としては、たとえば、融点、

結晶融解熱量などが用いられ、融点は $80^{\circ}\text{C}\sim 176^{\circ}\text{C}$ 、結晶融解熱量は $30\text{ J/g}\sim 120\text{ J/g}$ の範囲にあることが好ましい。更には、融点は $120^{\circ}\text{C}\sim 176^{\circ}\text{C}$ 、結晶融解熱量は $60\text{ J/g}\sim 120\text{ J/g}$ の範囲にあることが好ましい。結晶の融点が低すぎる、又は融解熱量が低すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が低下する場合があるため高温環境下での表面性状が悪化し、実用上の問題が発生する場合がある。

【0046】

(i-4) ポリプロピレン系樹脂を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせ用いるチーグラー・ナッタ型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族～第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合等又はこれらを組み合わせた重合法で一段又は多段で、プロピレンを単独重合することによって単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2～12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを一段又は多段で共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いることも可能である。

【0047】

本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物は、JIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率($U_b(\text{MPa})$)が下記式の関係を充足することが好ましい。

$$U_b \leq 1.5 \times S_b \times (T_b / 100)^{3.3}$$

より好ましくは、

$$U_b \leq 1.4 \times S_b \times (T_b / 100)^{3.3}$$

更に好ましくは、

$$U_b \leq 1.3 \times S_b \times (T_b / 100)^{3.3}$$

特に好ましくは

$$U_b \leq 1.2 \times S_b \times (T_b / 100)^{3.3}$$

である。上記範囲を外れると、得られる基材シート又はフィルムの柔軟性、透明性、耐応力白化性が劣る場合がある。なお、上記式において、 U_b は(a)のJ

IS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率(MPa)を表し、Tbは熱可塑性樹脂組成物中の(a)の添加重量部数(%)を表す。

【0048】

本発明で使用されるオレフィン系(共)重合体及び、該オレフィン系(共)重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲において、必要に応じて他の公知の各種樹脂、ゴム、その他の成分を選択して適宜配合することが可能であり、本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物は、(i)熱可塑性樹脂、(ii)本発明で使用されるオレフィン系(共)重合体、(iii)その他のエラストマーを必須成分として含んでなる熱可塑性樹脂組成物として用いる事もできる。(iii)は、熱可塑性樹脂としては、各種エチレン系樹脂、各種ポリプロピレン系樹脂、各種ポリブテン系樹脂、各種ポリメチルペンテン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エチレンとアクリル酸系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンと酢酸ビニル系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンとメタクリル酸系モノマーとの共重合体樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等々から選択して用いることができ、その他のエラストマーとしては、たとえば、エチレン/ α -オレフィン系共重合体ゴム、エチレン/ α -オレフィン/ポリエン系共重合体ゴム、スチレン系ゴムとしてスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水添スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)等、ジエン系ゴム、公知の架橋性ゴムが例示され、また必要に応じて、これらの組成物にその他の成分を添加することも可能であり、かかる添加可能な成分としては、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クロマン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、及びイソプレン系樹脂等があげられる。

【0049】

本発明で使用されるオレフィン系(共)重合体及び、該オレフィン系(共)重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて、従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化合物架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋などの架橋を行

うこともできる。架橋剤としては、ゴムの加硫に一般的に用いられている架橋剤を用いることができ、硫黄、フェノール樹脂、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩化物、p-キノンジオキシム又はビスマレイミド系の架橋剤などを例示することができる。架橋剤は単独でも使用できるが、架橋速度を調節するために、架橋促進剤を併用してもよい。架橋促進剤としては、鉛丹、ジベンゾチアゾイルサルファイドなどの酸化剤を用いることができる。また分散剤として酸化亜鉛のような金属酸化物やステアリン酸などを併用してもよい。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウムなどが用いられ、好ましくは酸化亜鉛又は酸化マグネシウムである。また、本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物は、架橋剤の存在下で動的架橋して架橋物を得ることができる。

【0050】

本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物を得る方法として、上記で説明した各成分を、通常の混練り装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り装置としては、密閉式及び開放式のいずれの装置であってもよいが、不活性ガスによって置換できる密閉式タイプの装置が好ましい。混練り温度は、混合された構成成分のすべてが溶融する温度であり、通常160～250℃とされ、好ましくは180～240℃とされる。混練り時間は、混合された構成成分の種類、量及び混練り装置の種類に依存するため一概に論じられないが、加圧ニーダー、パンバリーミキサーなどの混練り装置を使用する場合には、通常、約3～10分程度とされる。なお、混練り工程においては、各構成成分を一括して混練りしてもよく、また一部の構成成分を混練りした後、残部の構成成分を添加して混練りを継続する多段分割混練り法を採用することもできる。

【0051】

本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物の付加成分として、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種安定剤を適宜配合することができる。また、帯電防止剤、スリッパ剤、内部剥離剤、着色剤、分散剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤などの添加剤を適宜配合することができる。

【0052】

本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物は、付加成分として、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、アラミド繊維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等の充填剤、ナフテン油、パラフィン系鉱物油等の鉱物油系軟化剤等を適宜配合することができる。

【0053】

本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物は、付加成分として、難燃剤を適宜配合することができる。難燃剤の具体例としては、アンチモン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、グアニジン系難燃剤、ジルコニウム系難燃剤等の無機化合物、ポリリン酸アンモニウム、エチレンビストリス（2-シアノエチル）ホスフォニウムクロリド、トリス（トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（トリブロモフェニル）ホスフェート、トリス（3-ヒドロキシプロピル）ホスフィンオキシド等のりん酸エステル及びりん化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、パークロシクロペンタデカン等の塩素系難燃剤、ヘキサブロモベンゼン、エチレンビスジブロモノルボルナンジカルボキシミド、エチレンビステトラブロモフタルイミド、テトラブロモビスフェノールA誘導体、テトラブロモビスフェノールS、テトラブロモジペンタエリスリトール等の臭素系難燃剤及びそれらの混合物を例示することができる。

【0054】

本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物は、付加成分として発泡剤を配合することにより、発泡体として使用することも可能である。かかる発泡に好適に使用し得る発泡剤の具体例としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等の幹発泡剤、N、N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物、アゾカルボナミド、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゼンスルフォニルヒドラジン、p, p'-オキシビス（ベンゼンスルフォニルヒドラジド）、トルエンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド誘導体等のスルフォニルヒドラジド等が例示できる。また発泡加工には適宜発泡助材を用いることができる。発泡助材の具体例としては、サリチル酸、

尿素及びその化合物等を例示することができる。

【0055】

本発明において、高周波加工が要求される場合には、任意の極性ポリマーを添加することができる。かかる極性ポリマーの具体例としては、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸やそのモノエステル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸のビニルエステル及びそのアイオノマーから選ばれた1つ又は、2つ以上のコモノマーとの共重合体又は、多元共重合体が例示できる。

【0056】

本発明の基材シート又はフィルムは、本発明の基材シート又はフィルムからなる層を含んで構成される層を少なくとも1層有する、2層以上の多層積層体として使用することもできる、かかる積層体としては、各層を構成する材料が相互に同じでも、異なってもかまわなく、かかる各層を構成する材料としては、本発明に使用される熱可塑性樹脂組成物の他の公知の各種樹脂、エラストマー、その他の成分から選択することが可能である。かかる材料のうち熱可塑性樹脂としては、各種エチレン系樹脂、各種ポリプロピレン系樹脂、各種ポリブテン系樹脂、各種ポリメチルペンテン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エチレンとアクリル酸系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンと酢酸ビニル系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンとメタクリル酸系モノマーとの共重合体樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等々から選択して用いることができ、エラストマーとしては、たとえば、エチレン/ α -オレフィン系共重合体ゴム、エチレン/ α -オレフィン/ポリエン系共重合体ゴム、スチレン系ゴム、水添スチレン系ゴム、ジエン系ゴム、公知の架橋性ゴムが例示され、その他の成分としては、織布、不織布等から選ばれる材料、各種安定剤、各種添加剤、充填剤、鉱物油系軟化剤、難燃剤、高周波加工助材、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クロマン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、及びイソブレン系樹脂等があげられ、こ

れらを適宜配合することができる。

【0057】

また、本発明は、上記の基材フィルム又はシートは無色透明であってもよいが、上記原材料を着色し、又は印刷を施すなどして、種々の用途に供することができる。

【0058】

上記基材シート又はフィルムの製法は特に限定されないが、例えば各成分をドライブレンド又は、通常の混練装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練した後、インフレーション法やT型ダイスによる押し出し法、1軸延伸法、2軸延伸法、カレンダーロール等によって、単層、積層フィルム、シートとして調製することもできる。得られるフィルムの厚さは特に限定されないが、好ましくは0.02～2mm、さらに好ましくは0.03～0.2mm程度が好ましい。

【0059】

また、本発明は、上記の基材フィルム又はシートの少なくとも一つの面に粘着剤層を設けてなる粘着シート又はフィルムを提供する。この粘着剤は特に限定されず、例えば天然ゴム、エチレン- α -オレフィン共重合体、アタクチックポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、スチレン系ブロック共重合体、ポリイソブチレン・ブチルゴム系、ポリイソブレン系等のゴム系粘着剤、アクリル系モノマーを重合させたグラフト重合体や、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレートを主モノマーとした共重合体等のアクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤等、これらの溶剤型、無溶剤型、エマルジョン型、水溶性型等の粘着剤が使用できる。粘着剤の厚さは通常0.001～0.2mm程度が好ましい。また、軟化剤、光安定剤（紫外線吸収剤、消光剤など）、酸化防止剤、防錆剤、着色剤、充填剤、老化防止剤、架橋剤などを添加することができる。粘着剤は塗工機で基材上にコーティングして粘着剤層を形成することができ、昨今の環境問題・作業環境等の観点からは、フィルム、シート基材上に粘着剤層をホットメルト塗工

して作製することが好ましい。また、基材と粘着剤層をインフレーションフィルム製造装置やTダイフィルム製造装置などを用いて共押出法、押出コーティング法（押出ラミネート法ともいう。）などの技術を採用することができる。

【0060】

更に、粘着シート又はフィルムを、特に巻き物として使用する場合には、引き出し性すなわち自己剥離性という観点からは、粘着シート又はフィルム自身の他背面との親和性を低下させることが好ましく、この為、粘着シート又はフィルムの基材の粘着剤層が設けられている反対の面に剥離剤を塗膜したり、または剥離紙を挟むことも可能である。

【0061】

本発明により得られた基材シートまたはフィルムは、粘着シート又はフィルムとして、建築資材やステンレス、アルミ板、家電製品、精密機械、自動車等の保管や輸送時の傷付きや汚れの防止、曲げ加工やプレス加工等の二次加工工程時における傷付きを防止するための表面保護フィルム、及び包装梱包時の固定や結束用のテープ等に好適に用いられる。

【0062】

【実施例】

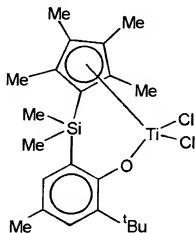
以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、これらは例示のためのものであり、本発明を限定するものではない。

【1】オレフィン系（共）重合体の合成

実施例 1

拌羽根を備えた100LのSUS製重合器を用いて連続的にエチレン、プロピレン、1-ブテン、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）の共重合を行った。すなわち、重合器下部から重合溶媒としてヘキサンを83L/時間、エチレン2.0Kg/時間、プロピレン8.3Kg/時間、1-ブテン12.7Kg/時間、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）6.3Kg/時間の速度で連続的に供給する。一方、重合器上部から重合器中の重合液が100Lとなるように連続的に重合液を抜き出す。触媒としてジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタ

ニウムジクロライド、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリイソブチルアルミニウム（以後TIBAと略記）をそれぞれ0.092 g/時間、2.755 g/時間、5.251 g/時間の速度で重合器下部から重合器中に連続的に供給した。また、分子量調節を水素により行った。共重合反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷却水を循環させることで50℃で行った。重合器から抜き出した重合液に少量のエタノールを添加して重合反応を停止させ、脱モノマー、水洗浄後、大量の水中でスチームにより溶媒を除去して共重合体を取り出し、80℃で昼夜減圧乾燥した。以上の操作により、エチレン-プロピレン-1-ブテン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合が2.39 Kg/時間の速度で行われた。



ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド

【0063】

[2] オレフィン系（共）重合体の分析

(1) IR測定

実施例1で得られた共重合体をIRで分析したところ、 720 cm^{-1} にエチレンのメチレン横ゆれ振動、 1154 cm^{-1} にプロピレンのメチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動、 770 cm^{-1} に1-ブテンのエチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動が観察され、各モノマー成分が共重合していることが確認された。

(2) 極限粘度 $[\eta]$

135℃テトラリン中でウペローデ粘度計を用いて行った。サンプルは300

mgを100mlテトラリンに溶解し、3mg/mlの溶液を調整した。更に当該溶液を1/2、1/3、1/5に希釈し、それぞれを135℃(±0.1℃)の恒温油槽中で測定した。それぞれの濃度で3回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いた。

(3) 分子量分布測定

分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法(Waters社製、150℃/GPC装置)により行った。溶出温度は140℃、使用カラムは昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン(東ソー社製、分子量68-8,400,000)を用いた。得られたポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、更にこの比(Mw/Mn)を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlのオージクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400μlをインジェクションした。溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出した。

(4) 示差走査熱量計(DSC)測定

示差走査熱量計(セイコー電子工業社製DSC220C)を用いて、昇温及び恒温過程のいずれも10℃/分の速度で測定を行った。

(5) 5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)含量の測定

オレフィン系(共)重合体を熱プレスして厚み0.5mmのフィルム状に成形し、ついで赤外分光計を用いて、5-エチリデン-2-ノルボルネン由来の(波数1650cm⁻¹)ピーク透過度を求め、オレフィン系(共)重合体中の5-エチリデン-2-ノルボルネン含量を算出した。

【0064】

[3] 熱可塑性樹脂組成物の評価

表2、表3に示す配合を、ブラベンダー社製プラスチコーダーPLV151型を用いて、温度200℃、スクリュウ回転数10rpmで2分間予備混練を行った後、80rpmで10分間混練を行った。該組成物をJIS K 6758に準拠してプレス成形を行ない、シートを作成した。

実施例に記した熱可塑性樹脂組成物の諸特性は次の方法により測定した。

(1) 引張試験: J I S K 6 2 5 1

試験片形状 ダンベル状 3 号型

引張速度 2 0 0 mm/min

試験片の数 3 個

引張切断伸び E B (%) は、イレギュラーな低伸び切断の結果を割愛する為、測定結果の中央値の 8 0 % 以下の引張切断伸びを示す結果を割愛し、残りの測定結果を相加平均して求められる数値を用いた。

(2) ヘーズ: J I S K 7 1 0 5 1 mm 厚プレスシートについて測定を行った。

(3) 耐熱試験: 試験温度 1 1 0 °C、試験時間 1 0 0 時間とした以外は、J I S K 6 3 0 1 「6. 老化試験」の空気加熱老化試験 (6. 3) に準拠して実施した。試験片は試験機槽中に吊るして加熱し、この時、吊るされた試験片は、互いに接触しあったり、試験機槽内の壁のどの部分にも触れたりしないようにした。
硬度: A S T M D 2 2 4 0

(5) 表面性状安定性: (3) 耐熱試験前後のサンプルの表面にべたつきやくもりが発生状態を判定した。

1: べたつきやくもりがある: 判定×

2: くもりがある: 判定△

3: べたつきやくもりが発生しない: 判定○

(6) 耐応力白化性: 1 mm 厚の成形体を 1 cm × 5 cm に切断し、1 8 0 ° に折り曲げたときの白化の程度を目視によって観察し判定した。

1: 白化する: 判定×

2: 白化が認められない: 判定○

[0 0 6 5]

[4] 計算

本発明のオレフィン系共重合体とポリプロピレン系樹脂をブレンドして得られた実施例 2 ~ 7 の熱可塑性樹脂組成物及び、実施例 8 に示すポリプロピレン樹脂の引張切断伸び E B (%) と樹脂組成物中のオレフィン系共重合体の重量分率 (P a) の関係を曲線回帰したところ、下記の 5 次回帰式が得られた。寄与率 (

R^2) は 0.9997 であった。

$$EB = 82108 \times Pa^5 - 128621 \times Pa^4 + 78018 \times Pa^3 - 23605 \times Pa^2 + 3754.3 \times Pa + 539.94 \quad \dots (式5)$$

(式5) を $Pa = 0.20 \sim 0.60$ の領域及び、 $Pa = 0.30 \sim 0.50$ の領域で最小二乗法を用いて直線回帰して重相関係数 $R[2/6]$ 及び $R[3/5]$ 、勾配 $S[2/6]$ 及び勾配 $S[3/5]$ を求めた。なお、直線回帰には、 P

a として、 $Pa = 0.20 \sim 0.60$ の場合は 0.20 と 0.60 を含む 0.01 刻みの数値を (eq 5) に代入して得られた 41 ポイントの関係をを用い、 $Pa = 0.30 \sim 0.50$ の場合は 0.30 と 0.50 を含む 0.01 刻みの数値を (式5) に代入して得られた 21 ポイントの関係をを用いた。

重相関係数 $R[2/6]$ 及び $R[3/5]$ は以下の値となり、(式1) の関係を充足した。

$$R[2/6] = 0.4804$$

$$R[3/5] = 0.8993$$

$$R[3/5] - R[2/6] = 0.4189$$

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad \dots (式1)$$

勾配 $S[2/6]$ 及び $S[3/5]$ は以下の値となり、(式2)、(式3) の関係を充足した。

$$S[2/6] = 54.29$$

$$S[2/6] \geq -800 \quad \dots (式2)$$

$$S[2/6] = -70.32$$

$$S[3/5] - S[2/6] = -124.61$$

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -50 \quad \dots (式3)$$

[0066]

結果から次のことがわかる。本発明の新規な基材シート又はフィルムは、柔軟性と耐熱性と耐候性のバランス及び表面性状安定性、透明性、耐応力白化性に優れた基材であることが確認された。

【0067】

【表1】

		実施例 1
		Run-1
重合温度	℃	50
エチレン	kg/h	2.0
プロピレン	kg/h	8.3
1-ブテン	kg/h	12.7
* 1 E N B	kg/h	6.3
* 2 (f)	g/h	5.251
* 3 (g)	g/h	2.755
* 4 (h)	g/h	0.092
ENB含量	ヨウ素価	28
結晶融点	℃	なし
結晶融解熱量	mj/mg	なし
結晶化温度	℃	なし
結晶化熱量	mj/mg	なし
極限粘度 [η]	dl/g	1.0
GPC Mw/Mn		2.2
引張(JIS K 6251)		
切断時強さ	MPa	0.02

* 1 E N B : 5-エチリデン-2-ノルボルネン

* 2 (f) : トリイソブチルアルミニウム

* 3 (g) : トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレー
ト

* 4 (h) : ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-t e
r t-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド

【0068】

【表 2】

		実施例			
		2	3	4	5
Run-1	wt%	20	30	40	50
PP-1	wt%	80	70	60	50
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50
引張 (JIS K 6251)					
切斷時伸び (EB)	%	790	810	800	800
表面性状安定性					
耐熱試験前		-	-	-	○
耐熱試験後		-	-	-	○
ヘーズ (1 mm厚)	%	-	-	-	30.7
硬度 (ショアーD)		-	-	-	42.7
耐応力白化性		-	-	-	○

P-2: 230℃、2.16kg 荷重のMIが0.88 (g/10min) であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%であるプロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

【0069】

【表 3】

		実施例		
		6	7	8
Run-1	wt%	60	70	0
PP-1	wt%	40	30	100
Pa		0.60	0.70	0.00
引張 (JIS K 6251)				
切断時伸び (FR)	%	860	1280	540
表面性状安定性				
耐熱試験前		-	○	○
耐熱試験後		-	○	○
ヘーズ (1 mm厚)	%	-	35.7	56.9
硬度 (ショアーD)		-	20.7	63.1
耐応力白化性		-	○	×

P-2: 230℃、2.16kg荷重のMIが0.88 (g/10min)であり、エチレンを4.9重量%含み、20℃キシレン可溶成分が5.2%であるプロピレン-エチレンランダム共重合体樹脂

【0070】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明によって、柔軟性と耐熱性と耐候性のバランス、及び表面性状安定性、透明性、耐応力白化性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できる特定の重合体を必須として構成される新規な基材シート又はフィルム、及びそれを用いた粘着シート又はフィルムを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性と耐熱性と耐候性のバランス、及び表面性状安定性、透明性、耐応力白化性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できる特定の重合体を必須とし、構成される新規な基材シート又はフィルム、及びそれを用いた粘着シート又はフィルムを提供する。

【解決手段】 (1) J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した引張切断時強さが 2. 0 M P a 以下であり、かつ

(2) 20℃キシレン可溶成分が 20 重量%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に得られる樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) が、下記関係式(式 1) を充足するオレフィン系 (共) 重合体を含有する基材シート又はフィルム。

$$S [2/6] \geq -800 \quad (\text{式 1})$$

(S [2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) (J I S K 6 2 5 1 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率 P a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P a = 0.20 \sim 0.60$ (P a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系 (共) 重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、 $P a = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$ の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 P a 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社

Inventor(s): (4)

NAME: Hirofumi JOHOJI
(JAPANESE CHARACTERS) 常法寺 博文
NATIONALITY: JAPANESE
ADDRESS: 7-13-8, Kokubunjidaichuo, Ichihara-shi, Chiba, JAPAN
(JAPANESE CHARACTERS)
千葉県市原市国分寺台中央 7 - 1 3 - 8

NAME: Hidetake HOZUMI
(JAPANESE CHARACTERS) 穂積 英威
NATIONALITY: JAPANESE
ADDRESS: 1-9-522, Yushudainishi, Ichihara-shi, Chiba, JAPAN
(Japanese characters)
千葉県市原市有秋台西 1 - 9 - 5 2 2

NAME: Aisuko OGAWA
(JAPANESE CHARACTERS) 小川 敦子
NATIONALITY: JAPANESE
ADDRESS: 5115 Delarosa Dr., Rocklin, California 95765, U.S.A.
(JAPANESE CHARACTERS)
5 1 1 5 D e l a r o s a D r . , R o c k l i n , C a l i f

NAME: Tadaaki NISHIYAMA
(JAPANESE CHARACTERS) 西山 忠明
NATIONALITY: JAPANESE
ADDRESS: 1-9-434, Yushudainishi, Ichihara-shi, Chiba, JAPAN
(JAPANESE CHARACTERS)
千葉県市原市有秋台西 1 - 9 - 4 3 4

